ORSAY
Série
N° d'ordre
1699

THÈSE

présentée à

l'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Francoise FLOUQUET-DELHAS

Sujet de la Thèse :

ETUDE THEORIQUE DE LA PHOTODISSOCIATION
DES MOLÉCULES H_2O, H_2S ET NH_3

Soutenue le 25 Juin 1976 devant la Commission d'Examen

MM.	L. SALEM	Président
	G.H. DIERCKSEN	
MME.	F. FAYARD	
MM.	S. LEACH	Examinateurs
	J.P. MALRIEU	
	J. MOSELEY	

ORSAY
Série
N° d ordre

THÈSE

présentée a

l'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Francoise FLOUQUET

Sujet de la Thèse :

ETUDE THEORIQUE DE LA PHOTODISSOCIATION
DES MOLÉCULES H_2O, H_2S ET NH_3

Soutenue le 25 Juin 1976 devant la Commission d'Examen

MM.	L. SALEM	Président
	G.H. DIERCKSEN	
MME.	F. FAYARD	
MM.	S. LEACH	Examinateurs
	J.P. MALRIEU	
	J. MOSELEY	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

REMERCIEMENTS

Je remercie sincèrement Monsieur S.Leach de m'avoir accueillie dans son laboratoire et proposé ce sujet de recherche. Je lui exprime ma reconnaissance pour m'avoir également soutenue dans la rédaction de cette thèse.

J. Horsley m'a guidée pour la technique de la plupart des calculs ab initio et X. Chapuisat pour la partie consacrée à l'étude dynamique. Sans leur aide, ce travail n'aurait pu être réalisé et je les en remercie vivement.

Je voudrais aussi remercier MM. Le professeur L. Salem, d'avoir bien voulu présider le jury de cette thèse, ainsi que Madame F. Fayard, professeur, et MM. J.P. Malrieu, G.H. Diercksen et J. Moseley qui ont également accepté de faire partie du jury.

Je remercie Monique Boulant et Jacques Lefevre qui ont assuré la réalisation matérielle de ce mémoire avec compétence , X. Chapuisat qui a eu la gentillesse de corriger un grand nombre d'incorrections du texte.

Je voudrais dire enfin que l'ambiance particulièrement amicale que j'ai trouvée dans le laboratoire et dans mon entourage scientifique a été déterminante pour surmonter les difficultés et mener à bien ce travail. Je remercie chaleureusement tous ceux qui m'ont soutenue et aidée.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548114_0038

SOMMAIRE

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE : DISSOCIATION DE LA MOLECULE H_2O

CHAPITRE I - DONNEES EXPERIMENTALES. ....p. 1

I.1.2.3. Spectres d'absorption et d'excitation électronique. Les états triplets de H_2O

I.4. La dissociation de H_2O à des énergies proches de 10eV par impact de photons et d'électrons.

CHAPITRE II - DIAGRAMMES DE CORRELATION DE H_2O - INTERSECTION CONIQUE. p.17

CHAPITRE III - SURFACES CALCULEES DE POTENTIEL DES ETATS EXCITES DE H_2O p.21
ET LEUR ROLE DANS L'INTERPRETATION DES EXPERIENCES.

III.1. Méthodes de calcul.

III.2. Calculs préliminaires de sections de potentiel des états excités $\tilde{A}^1B_1$ et $\tilde{B}^1A_1$.

III.3. Etude de la surface d'énergie potentielle de l'état excité $\tilde{B}^1A_1$ dans la direction OH + H, l'une des longueurs de liaison OH étant fixée.

III.4. La barrière de potentiel dans l'état $\tilde{B}^1A_1$

III.5. Etude de l'insertion de $O(^1D)$ et $O(^3P)$ dans H_2, pour la formation des états $\tilde{X}^1A_1$, $^3B_1$, $\tilde{A}^1B_1$ et $\tilde{B}^1A_1$ de H_2O.

III.6. Etude complète de la surface $\tilde{B}^1A_1$ dans la direction de dissociation OH + H.

III.7. Interprétation des données photochimiques par l'étude des surfaces de potentiel.

CHAPITRE IV - COMPORTEMENT ROTATIONNEL DU FRAGMENT $OH(A^2\Sigma^+)$ - ETUDE DYNAMIQUE. p.64

IV.1. Etude du potentiel des états excités voisins de l'état $\tilde{B}^1A_1$ et de la formation du radical $OH(A^2\Sigma^+)$

IV.2. Etude dynamique.

DEUXIEME PARTIE - DISSOCIATION DE LA MOLECULE NH_3 ....p. 84

TROISIEME PARTIE - DISSOCIATION DE LA MOLECULE H_2S p.96

CHAPITRE VI - ETUDE AB INITIO DE LA SURFACE D'ENERGIE POTENTIELLE DU PLUS BAS ETAT EXCITE DE SYMETRIE A_1 DE H_2S.

VI.1.2. Photodissociation de H_2S et émission de $SH(A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$ - spectroscopie d'absorption.

VI.3. Corrélations pour les premiers états excités.

VI.4. Calcul de la surface du premier état excité de symétrie A_1 et discussion.

CONCLUSION.

Introduction

La formation de radicaux par collisions entre des électrons et la molécule H_2O a été observée dans notre laboratoire. Son analyse a été le point de départ de notre intérêt pour les états excités de H_2O et pour la rotation anormale du fragment OH^* dans l'état $^2\Sigma^+$.

La confrontation des diagrammes adiabatiques de corrélation et des résultats expérimentaux d'absorption et d'excitation électronique de H_2O, permet la connaissance partielle des états excités. Pour l'analyse théorique de la dissociation, produite par impact de photons ou d'électrons, le calcul des portions de surface les plus déterminantes est nécessaire. Il constitue l'objet de notre étude.

Notre analyse dynamique de type classique sur la surface calculée complète l'interprétation de la rotation anormale de OH^*.

Pour des raisons d'analogie de structure électronique, la dissociation de H_2S devrait présenter pour les fragments, les mêmes caractéristiques que celle de H_2O. Or, une différence essentielle est que l'intensité de luminescence du fragment SH^* présente une distribution thermique. On a donc calculé la surface de l'état excité de H_2S le plus bas de symétrie adéquate. La différence de comportement des fragments SH^* et OH^* s'explique par la forme différente des surfaces des états parents.

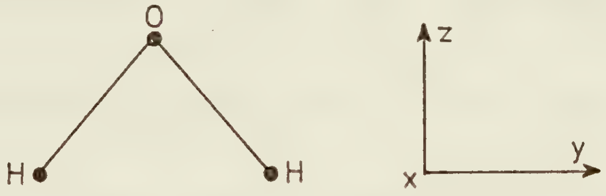
Le calcul de la surface de l'état $\tilde{B}\,^1A_1$ de H_2O dans la direction OH+H, a mis en évidence une barrière de potentiel dûe à un croisement faiblement évité d'orbitales moléculaires. L'absorption de la molécule NH_3 isoélectronique de H_2O, indique la présence d'une barrière dans le premier état excité. La portion de surface de cet état conduisant à la dissociation en NH_2+ H, a été calculée pour confirmer que les barrières sont de nature semblable dans les deux molécules.

PREMIERE PARTIE : DISSOCIATION DE LA MOLECULE H_2O

CHAPITRE I

DONNEES EXPERIMENTALES

L'état électronique fondamental de la molécule H_2O, dans le voisinage de la géométrie d'équilibre, est bien représenté par la configuration.



$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2$$

Les informations expérimentales et comme nous le verrons, théoriques, indiquent que toutes les transitions électroniques se font depuis l'état fondamental vers des états de Rydberg de la molécule. A la géométrie d'équilibre, il n'y a pas d'orbitales moléculaires excitées de valence proches, et les plus bas états excités ne sont pas des états de valence. Les états de Rydberg répondent à deux caractéristiques : ils satisfont à la formule de Rydberg de liaison de l'électron de Rydberg à l'ion coeur ; l'orbitale de Rydberg est une orbitale diffuse pour laquelle la valeur moyenne de la distance de l'électron $\langle r^2 \rangle$ est très supérieure au $\langle r^2 \rangle$ pour une orbitale de valence.

I.1. SPECTRES D'ABSORPTION.

Pour une énergie d'excitation inférieure ou égale à 10 eV, le spectre d'absorption présente deux régions bien distinctes : 6.67-8.67 eV et 8.67-10.00 eV. La première de ces régions, attribuée à la transition électronique $\tilde{A}^1B_1 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$, est un continuum à maximum plat situé à 7.49 eV (fig.1).

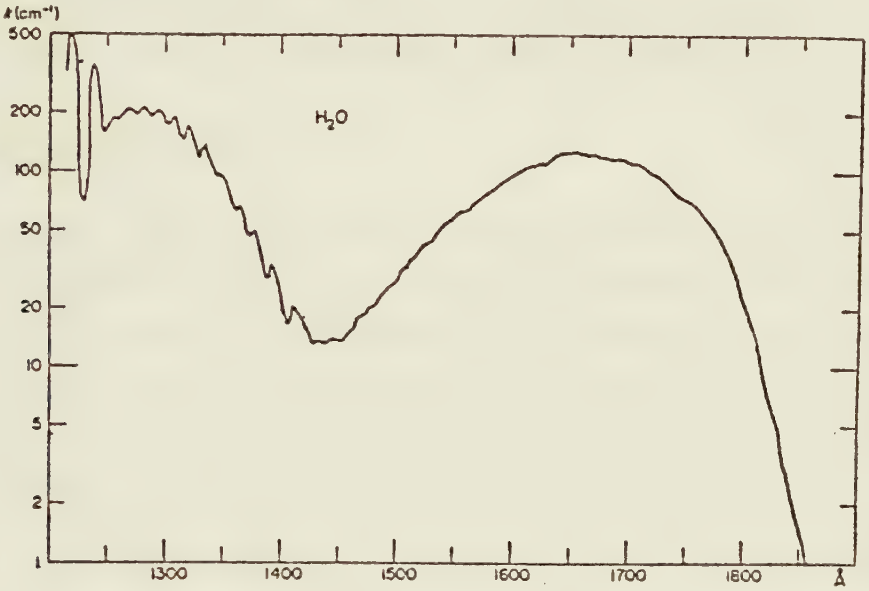


Fig. 1 : Spectre d'absorption de H_2O de la région 1900 à 1200 Å (d'après Watanabe et Zelikoff (1).

La seconde région est caractérisée par une progression de bandes diffuses superposées à un continuum (1,2,3). Le coefficient d'absorption est maximum dans la 10ème bande (9.75 eV) et l'espace entre bandes est de 800cm^{-1}, ce qui représente la moitié de la fréquence de vibration d'ouverture de l'angle (ν_2 = 1595cm^{-1}) de l'état fondamental. Cette diminution de fréquence peut s'expliquer par l'anharmonicité ; si la surface de potentiel de l'état excité possède un minimum peu profond, les niveaux vibrationnels de cet état seront resserrés. Par comparaison avec les valeurs calculées du premier membre de la série $^1A_1$ de Rydberg observée, Herzberg (20) a attribué la série des bandes diffuses aux états vibrationnels de l'état $\tilde{B}^1A_1$. Le fait que cette bande soit large, indique que cet état a pour le moins un caractère de valence assez prononcé. Le continuum sous les bandes n'a pas été attribué.

A des énergies d'excitation légèrement supérieures, le spectre d'absorption de l'état $\tilde{C}^1B_1$ a été analysé par Johns (4). Le caractère diffus des raies qui s'accroît fortement avec les plus hautes valeurs de J, s'explique par une prédissiociation hétérogène. La différence d'énergie entre l'état $\tilde{C}^1B_1$ et l'état $\tilde{B}^1A_1$ est très faible (0.3 eV environ). La symétrie de l'état $^1B_1$ devenant A'' dans le groupe C_s, l'état responsable de la prédissociation doit être de symétrie A'. Il est donc vraisemblable que les deux états $\tilde{B}$ et $\tilde{C}$, interagissent fortement par l'intermédiaire des niveaux rovibroniques élevés de l'état $\tilde{B}^1A_1$.

I.2. SPECTROSCOPIE D'ELECTRONS.

Quelques règles régissant les processus de collision électron-molécule seront d'abord précisées. Pour de hautes énergies d'impact électronique (100eV et plus) et de petits angles de diffusion, il est admis que les transitions obéïssent aux règles de sélection du moment dipolaire optique ; toutefois, dans le domaine d'énergies intermédiaires de 30-100 eV, des transitions quadrupolaires électriques optiquement interdites sont observées dans les spectres de perte d'énergie. Par exemple, le type de transition $A_1 \rightarrow A_2$ est interdit par le moment de transition dipolaire électrique, mais permis pour le moment quadrupolaire. Pour ces mêmes énergies intermédiaires, et à petit paramètre d'impact, on observe aussi les transitions singulet-triplet.

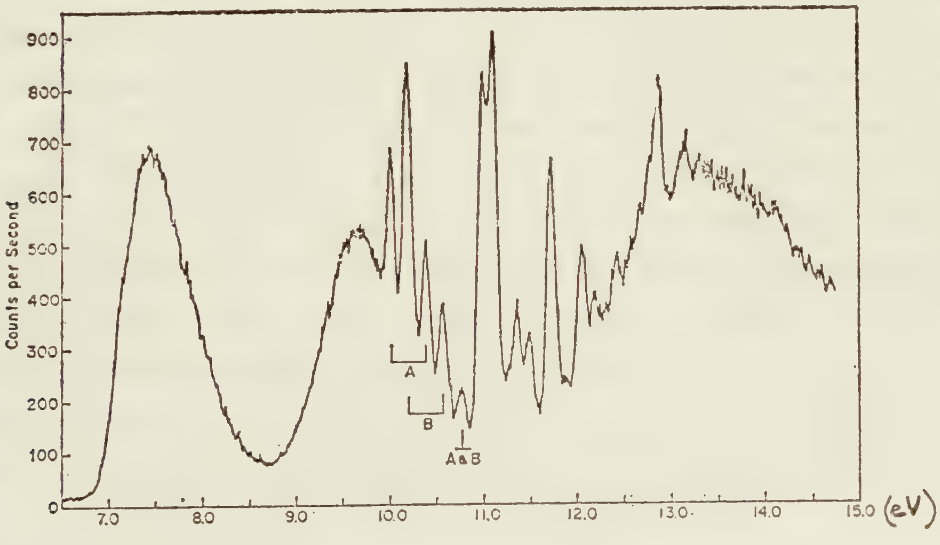


Fig. 2 : Spectre d'impact électronique de l'eau (400 eV).

Lassettre et Skerbele (5) ont étudié les intensités relatives des transitions observées lors des collisions e - H_2O, en fonction de l'angle de diffusion et pour des électrons d'énergie cinétique de 400 - 500 eV. Le spectre de perte d'énergie des électrons, pour un angle de diffusion nul, présente des structures attribuées aux séries A et B de Rydberg (fig.2). La progression de pics vibrationnels est interprétée de la façon suivante : série A (v'=o à 10.00 eV et v'=1 à 10.38 eV) série B (v'=o à 10.17 eV et v'=1 à 10.57 eV). La bande à 10.76eV semble être une combinaison de la vibration $2\nu_1$ dans l'état A et de la vibration composite $\nu_1 + \nu_2$ dans l'état B. L'identification de ces deux séries a été obtenue par l'analyse de la variation d'intensité des pics et par la mesure des forces d'oscillateur. La série A est associée à la transition électronique observée par Johns à 1204 Å en absorption (état $\tilde{C}\,^1B_1$ de configuration $...(3a_1)^2(1b_1)(3pa_1)$). La série B est associée à la bande à 1218 Å (état $^1A_1$ de configuration $...(3a_1)^2(1b_1)(3pb_1)$). Les deux séries A et B convergent vers la limite $\tilde{X}\,^2B_1$ de l'ion. Il apparaît sur le spectre de perte d'énergie des électrons, un continuum centré à 7.42 eV et attribué au premier état $^1B_1$ ainsi qu'un second continuum centré à 9.67 eV.

L'orbitale 3p de Rydberg est triplement dégénérée (composantes de symétrie a_1, b_1 et b_2). L'excitation de la composante $3pb_2$ conduit à l'état $^1A_2$ de configuration $...(3a_1)^2(1b_1)(3pb_2)$ non observable en absorption. Il est probable que l'énergie de cet état se situe elle aussi, dans la région $\sim$ 10 eV. Johns (6) estime que l'énergie de l'état $^1A_2$ est à 9.64 eV et que la transition vers cet état devient faiblement permise par interaction électronique-rotationnelle entre cet état et l'état $\tilde{C}\,^1B_1$. Il a corrigé les constantes de rotation des états $\tilde{C}\,^1B_1$ de H_2O et D_2O en tenant compte de ces interactions. Ces résultats s'accordent alors avec une analyse Franck-Condon des intensités de bande (7). Knoop et Coll.(8), utilisant la méthode de l'électron piégé (T.E.) ainsi que la technique D.R.P.D. (double piégeage différenciel retardateur) observent un pic à 9.1eV. L'expérience étant réalisée à des énergies basses des électrons, ces auteurs ont attribué ce pic à un état de symétrie A_2. ($^1A_2$ ou $^3A_2$). En fait, nous montrerons plus loin que les calculs théoriques ont permis d'approfondir cette question.

I.3. LES ETATS TRIPLETS EXCITES DE H_2O.

L'existence de triplets de H_2O a été signalée aux énergies de 4à 6 eV, 7.2 eV et 9.81 eV.

Trajmar et Coll. (9) ont observé un pic de perte d'énergie d'électrons à 9.81 eV. Le comportement de la section efficace différentielle en fonction de l'angle et en fonction de l'énergie a permis d'attribuer ce pic à une transition singulet-triplet.(Réf. 10). L'état $^3B_1$ de configuration ...$(^1b_1)(3pa_1)$ pourrait se trouver dans cette région ; Il a été effectivement calculé à 9.96 eV et 9.84 eV dans deux calculs très récents (41-42).

L'existence d'un triplet dans la région de 4 à 6 eV a été très discutée. De nombreux auteurs (11-9-12) ont détecté une bande diffuse de perte d'énergie démarrant aux environs de 4.4 eV. Par ailleurs, la seule observation optique d'une faible absorption aux environs de 4.5eV a été faite par Lanzul et coll. (13) après traversée par le faisceau de 80 cm d'eau en phase liquide. Cette bande à 4.5 eV a été interprétée comme étant due au premier triplet $^3B_1$ de H_2O. En fait, le premier état triplet de H_2O a été étudié théoriquement, et tous les résultats théoriques s'accordent pour le situer entre 6 et 8 eV. (Gangi et Bader, (14), Miller, Mielczarelk et Krauss, (15), Horsley et Fink, (16), Hunt et Goddard, (17) Claydon, Segal et Taylor, (18), F. Flouquet et J.A. Horsley (19)).

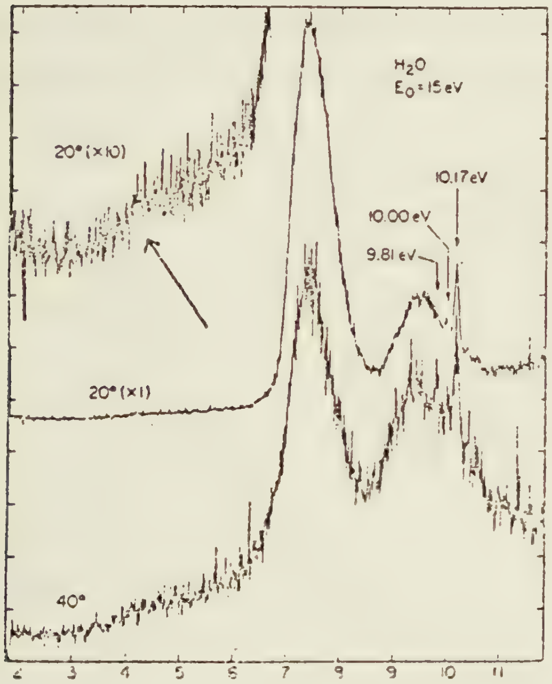


Fig. 3 : Spectre de perte d'énergie électronique de H_2O. Energie d'impact E_0=15eV; θ=20° et 40°. (d'après réf.9).

Si l'état triplet était à 4.5 eV, il serait situé en dessous des limites de dissociation de H_2O en $OH(^2\Pi)$ + $H(^2S)$ ou en $H_2(^1\Sigma_g^+)$ + $O(^3P)$ (respectivement à 5.11 et 4.98 eV (20)). Cet état serait stable et aurait été signalé par ses im-

plications en chimie physique ou en chimie des radiations. Or, comme nous en discuterons lors des calculs théoriques, la surface d'énergie potentielle de l'état $^3B_1$, dans la région Franck-Condon, est dissociative par rapport à la coordonnée de vibration dissymétrique (15). Si les calculs donnent souvent une énergie de transition approximative, les comportements des surfaces calculées d'énergie potentielle avec les variations de géométrie sont presque toujours en très bon accord avec la réalité expérimentale (diagramme de Walsh(21)). Les calculs indiquent que la dissociation dans l'état $^3B_1$ en OH ($^2\Pi$) + H(^2S) se réalise facilement tandis que dans cet état, la molécule est stable par rapport à la vibration symétrique. Azria et Fiquet - Fayard (22) ont suggéré que la bande à 4.5 eV soit dûe à la contamination d'ion H^-, prenant ainsi le contre-pied des conclusions de Trajmar (9) et de Knoop (8). Plus récemment, Lassettre et Skerbele (23) ont déterminé les forces d'oscillateur généralisées f en fonction de l'angle pour l'excitation à 7.4 eV de H_2O (premier $^1B_1$) en étudiant la diffusion par des électrons d'énergies cinétiques de 300, 400 et 500 eV. Pour un domaine d'angles très petits, les valeurs de f portées en fonction des valeurs de $(\Delta P)^2$ (où ΔP est la variation de moment de l'électron avant et après collision) se trouvent sur une même courbe pour les trois énergies cinétiques. L'extrapolation à $\Delta P = 0$ détermine la force d'oscillateur limite qui devrait être égale à celle obtenue par les méthodes optiques. Leur résultat :

$f = 0.060 \pm 0.006$ à $\Delta P = 0$ est en désaccord avec la valeur 0.41 obtenue par Watanabe (1) mais en bon accord avec la valeur 0.062 calculée par Miller et coll. (15). Lassettre et Dillon (24) ont montré que la différence d'énergie entre le singulet et le triplet de même configuration est reliée à la force d'oscillateur généralisée par la formule :

$$E_S - E_T = (\pi g w)^{-1} \int_0^\infty \Delta P^2 f \, d(\Delta P)$$

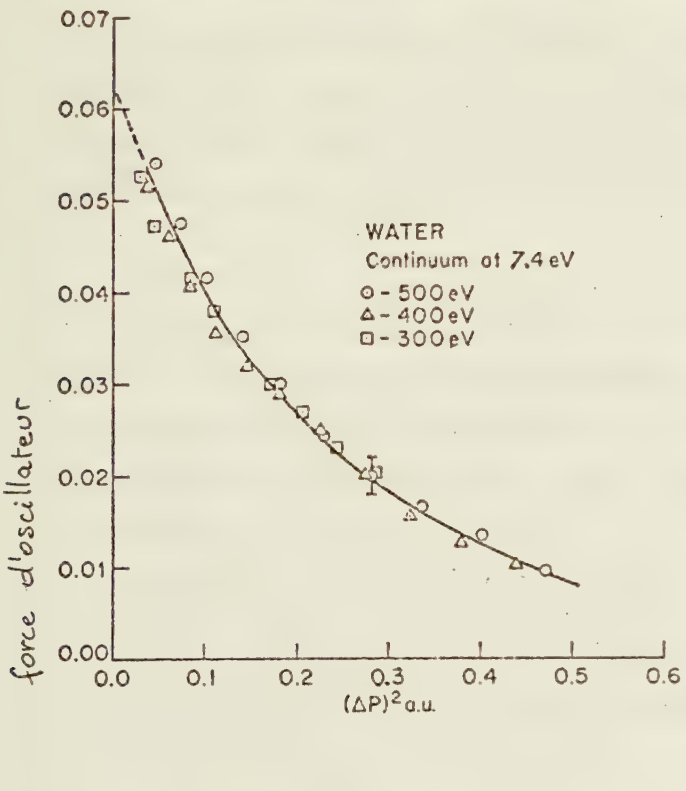


Fig. 4 : Force d'oscillateur généralisée pour la transition à 7.4 eV de H_2O en fonction du carré de la variation du moment angulaire (réf.23).

dans laquelle W est l'énergie d'excitation du singulet et g sa dégénérescence

Ces auteurs concluent que la différence d'énergie est $E_S-E_T \approx 0.58 \pm 0.42$ eV, en très bon accord avec les résultats des calculs théoriques :
les deux calculs les plus récents des états excités de H_2O (41-42) conduisant à des valeurs respectives de 0.62 et 0.40 eV. En résumé, l'énergie du premier état triplet $^3B_1$ de H_2O semble être inférieure de 0.60 eV à l'énergie 7.4 eV (7.30 eV calculée) de l'état $\tilde{A}^1B_1$ de même configuration. Bien que l'incertitude portant sur cette estimation est grande dans le cas du calcul utilisant la force d'oscillateur, elle ne permet cependant pas à la valeur 4.5 eV d'être plausible comme énergie du triplet $^3B_1$.

Il est intéressant de noter que Knoop et coll. (8) ont mis en évidence l'existence d'un triplet à 7.2 eV. Trajmar et coll. (9), à de basses énergies, estiment que la contribution de l'excitation du triplet à 7.2 eV à l'intensité de la bande globale est forte.

En variant l'énergie des électrons incidents, ils observent un déplacement du sommet de la bande de 7.4 eV vers la valeur 7.2 eV. La variation d'énergie d'impact électronique agit sur le triplet. Celui-ci devient dominant dans l'intensité de la bande, tandis que la contribution du singulet reste inchangée à 7.4 eV.

Lassettre et Sterbele pensent qu'il s'agit d'une même bande diffuse démarrant à $\sim$ 4 eV et s'étirant graduellement jusqu'à la bande à 7.4 eV. La transition pourrait être non Franck-Condon et le caractère exceptionnellement large de cette bande correspondrait à toute une gamme de localisations possibles de la transition de l'état $\tilde{X}^1A_1$ vers l'état $^3B_1$, le maximum de la bande se trouvant dans la région de la transition fortement permise vers l'état $^1B_1$. Cependant, comme nous le verrons dans les calculs plus poussés de la surface de l'état $^3B_1$ (25), il n'a pas été trouvé de géométrie pour laquelle l'état $^3B_1$ serait stable par rapport à l'un des deux modes de dissociations.

Cette contradiction entre l'expérience et la théorie peut s'expliquer par la contamination de l'ion négatif H^-.

Compton et coll (26) montrent en effet que la section efficace totale de la réaction $e^- + H_2O \rightarrow H^- + OH$ est maximale pour une énergie cinétique incidente $E_0 = 6.4$ eV. De plus, Lassettre et Huo (27) étudient les conditions dans lesquelles les sections efficaces pour les productions d'ions sont maximales ; ils concluent que l'interférence d'ions négatifs peut être importante quand l'énergie cinétique est très basse et le spectromètre employé n'est monté qu'avec des lentilles et des analyseurs de vitesse. De basses énergies et des angles de diffusion tendant vers 90° constituent des conditions favorables à la fois à la production d'ions H^-, et à l'excitation de la transition singulet - triplet. Ainsi les ions H^- peuvent-ils contribuer au spectre de perte d'énergie dans la région de 4-6 eV lorsque l'énergie cinétique incidente tombe dans le domaine 5-7 eV. L'analyseur devrait être suivi d'un champ magnétique pour une analyse en e/m, permettant de distinguer un ion négatif d'un éléctron ayant la même énergie cinétique ; un analyseur électrostatique d'énergie n'est pas suffisant.

L'attribution de la bande à 4.5 eV à l'ion H^- est confirmée par Trajmar et Hall (28). Ils déterminent la distribution énergétique et angulaire de H^- produit par une réaction d'attachement dissociatif des électrons à H_2O à 6.5eV. La distribution angulaire d'intensité de H^- présente un maximum à 100° : la réaction $H_2O(\tilde{X}^1A_1) + e^-$ (6.5 eV) = $H_2O^-(^2B_1)$ a l'efficacité maximale quand l'axe du faisceau électronique est perpendiculaire au plan de la molécule.

I.4. LA PHOTODISSOCIATION DE H_2O A DES ENERGIES INFERIEURES A 10.0 eV - EXPERIENCE DE CARRINGTON.

Les expériences de photodissociation, dans lesquelles on analyse les conditions de formation des fragments, aident à caractériser les états éléctroniques excités de la molécule. Pour des énergies d'excitation supérieures à 9.13 eV le processus primaire de photodissociation de H_2O est :

$$H_2O(\tilde{X}^1A_1) + h\nu \rightarrow H_2O^*$$

$$H_2O^* \rightarrow OH\ (\tilde{A}^2\Sigma^+) + H(^2S)$$

L'analyse rotationnelle du spectre de fluorescence de OH^* excité met en évidence un maximum dans la distribution d'intensité, pour un nombre quantique de rotation élevé (∿ 22). De nombreuses études expérimentales et théoriques ont traité de cette "rotation anormale de OH^*" et de son origine, depuis la découverte du phénomène par Oldenberg en 1934 (29-30). Carrington (31) a donné le premier, une bonne interprétation des expériences de photodissociation en $OH(^2\Sigma^+)$. Il a notamment analysé les différents effets possibles de relaxation par collision. Il a aussi, interprété l'apparition de la rotation anormale en termes qualitatifs de dynamique. Les traits essentiels de son étude sont exposés ci-dessous.

De la vapeur d'eau à température ambiante est irradiée par des photons obtenus par décharge électrique dans l'un des gaz : Kr, H_2 ou O_2. On observe, perpendiculairement au faisceau de lumière incidente, le spectre de luminescence de OH ($^2\Pi \leftarrow {}^2\Sigma^+$).

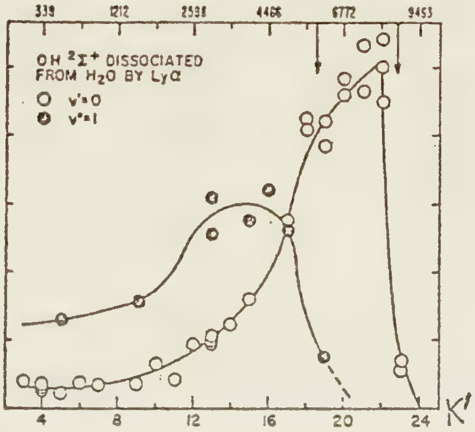


Fig. 5 : Distribution rotationnelle des fragments OH^* électroniquement excités formés à partir de H_2O par l'absorption de la raie Lyman-α de l'hydrogène à 1216Å. (Les flèches indiquent les limites supérieures des distributions dans les 2 niveaux vibrationnels)(31).

La figure 5 représente la distribution rotationnelle de OH dans ses niveaux vibrationnels v' = o et v' = 1, la molécule H_2O étant excitée par la raie lyman alpha de l'hydrogène à 1216 Å. (Les populations relatives pour v' = 1 doivent être diminuée d'un facteur 3 si on veut les comparer à celles pour v' = o). L'énergie de dissociation de H_2O dans le fondamental peut être évaluée par des mesures thermochimiques (31-32) à ΔH (H - OH) = 41 264 ± 100 cm^{-1} ; l'incertitude procède de celle sur la détermination de la chaleur de dissociation D_o^o (OH)(33). L'énergie disponible est obtenue en soustrayant de l'énergie d'excitation du photon l'énergie de dissociation ΔH (H - OH) et l'énergie d'excitation électronique du plus bas niveau vibrationnel de l'état $^2\Sigma^+$ de OH : 32441cm^{-1} (34). Pour la raie lyman α, l'énergie de rotation de OH^* correspondant au plus haut niveau rotationnel observé K' = 22 dans l'état $A^2\Sigma^+$ de OH est 8073 cm^{-1}. Elle est pratiquement égale à l'énergie disponible calculée, 8554 cm^{-1}. Comme le montre le tableau 1, indépendamment de la longueur d'onde d'excitation, l'essentiel de l'énergie disponible passe dans la rotation de OH^*.

Tableau 1. Energie disponible et niveaux rotationnels observés les plus hauts pour $OH^2\Sigma^+$ excité (réf.31).

raie excitatrice (Å)	Energie disponible (cm^{-1})	niveaux observés les plus hauts	K	(cm^{-1})	paramètre d'impact b (Å)
O,1302	3090		13	3022	3.5
Kr,1236	7213		20	6772	3.4
H,1216	8554	v=o	22	8073	3.6
		v=1	18	8271	3.5
molécule D_2O	7840	v=o	29	7498	3.9
		v=1	25	7700	4.2
Kr,1165	12142		26	10 934	3.2

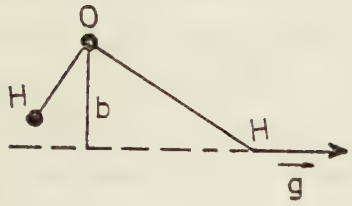
La valeur la plus probable du moment angulaire initial de H_2O est $J_o = 3$ à 300°K. La moitié des molécules ont une énergie comprise entre 130 et 450 cm^{-1}, et la valeur la plus probable est 200 cm^{-1}.

Si l'on considère J_o comme étant pratiquement nul, l'atome d'hydrogène s'éloigne, à grande distance, avec un vecteur moment angulaire $\vec{L}$ égal et opposé à celui du fragment OH^*., et on peut ainsi établir la relation simple :

$L = \mu g b$ où μ est la masse réduite de H et OH

g la vitesse asymptotique de H relativement à OH

et b le paramètre d'impact.



La connaissance de l'énergie interne de OH^* et l'application des lois de conservation de l'énergie totale et du moment angulaire total, permettent de calculer d'une part l'énergie cinétique du mouvement relatif et d'autre part, le paramètre d'impact. Il est raisonnable de supposer que le paramètre d'impact ne peut excèder une valeur de quelques Å. Cela implique une valeur minimale pour g :

$$g > L/\mu b_{max}$$

et une certaine énergie cinétique minimale de H relativement à OH, à la dissociation. Avec la raie Ly-α et pour $b < 3.5$ Å, la limite d'énergie cinétique est 700 cm^{-1} = 2 k cal. L'énergie disponible se répartit entre l'énergie cinétique et l'énergie de rotation de OH^*. Ceci suppose un processus unimoléculaire ; cependant, il est utile de considérer l'éventualité de désexcitations collisionnelles de H_2O avant dissociation, ou de OH avant émission. A la pression de 0,1mm Hg, (conditions expérimentales de la figure 5), Carrington estime que le temps moyen de collision par molécule (10^{-6} sec) est très long par rapport à la durée de vie d'un état excité de H_2O et pense qu'il n'y a pas de désactivation de H_2O. Au contraire, des collisions sont possibles entre OH^* et H_2O, ce qui conduit au quenching électronique du radical :

$$OH(A^2\Sigma^+) + H_2O \rightarrow OH\ (X^2\Pi) + H_2O.$$

En ce qui concerne la désactivation rotationnelle possible de OH^*, Carrington note que la distribution rotationnelle est si différente de la distribution thermique (maximum pour K' = 3) que des effets thermalisants dûs aux collisions de OH, s'ils existent, doivent être nécessairement faibles.

Expérimentalement, il observe que la distribution rotationnelle de la bande (0-0) est indépendante de la pression lorsque celle-ci varie de 0.06 à 0.5mm Hg. Il signale l'effet possible de collisions de OH^* avec les gaz inertes présents dans la chambre sans en étudier les effets en détail. Dans sa discussion, il note certaines caractéristiques de la dissociation, que l'on peut prévoir , compte tenu de la répartition originale des énergies et moments angulaires. L'atome d'hydrogène s'éloigne en tournant, acquerrant un moment angulaire, tandis que OH^* gagne un moment angulaire de rotation dans la direction opposée. Dans la limite où H a juste assez d'énergie pour se séparer, il tournera autour de OH^* pour finalement s'en détacher.

Les expériences par impact de photons, dans des conditions différentes, ne donnent pas les mêmes résultats pour la distribution d'intensité. Avec une lampe au krypton, Welge et coll. (35) obtiennent un spectre avec un maximum pour K' = 20 (1970). Dans le cas du bombardement électronique de H_2O, on observe deux distributions rotationnelles de OH ($A^2\Sigma^+$), une distribution anormale avec un maximum à K' = 17 et une distribution normale avec un maximum à K' = 3. (36.37).

Récemment, Yamashita (38) a étudié la formation de OH($A^2\Sigma^+$) produit par l'impact du photon Lyman α sur H_2O dans une expérience de faisceaux croisés. La source utilisée est du type jet de plasma ; elle est intense et très monochromatique.

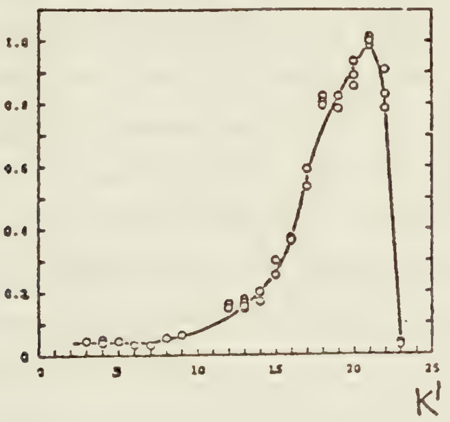


Fig. 6 : Distribution de population rotationnelle de OH($A^2\Sigma^+$) pour v'=o obtenue par la méthode des faisceaux croisés.

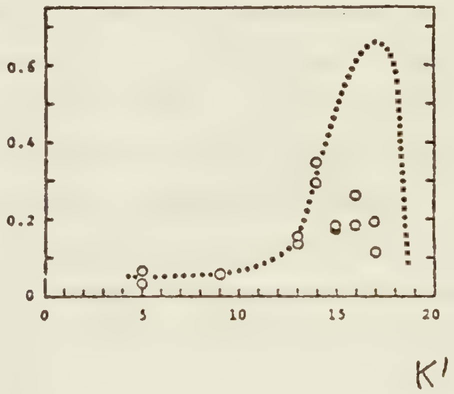


Fig. 7 : Distribution de population rotationnelle de OH($A^2\Sigma^+$) pour v'=1 obtenue par la méthode des faisceaux croisés.

Les figures 6 et 7 présentent les distributions rotationnelles de $OH(A^2\Sigma^+)$ pour v' = o et v' = 1. A l'inverse des résultats de Carrington, on note que la population est très faible et négligeable dans les niveaux rotationnels les plus bas. Pour v' = o, la population est maximale dans le niveau rotationnel le plus élevé possible ∿ K' = 22 - 23, tandis que pour v' = 1, la population commence à décroître à partir de K' = 15 jusqu'à K' = 18. Or les études les plus récentes sur les durées de vie des niveaux rotationnels individuels de OH $(A^2\Sigma^+)$ par Sutherland (39) et coll. ont montré qu'une prédissociation apparaît à partir de K'=23 pour v' = o et K' = 14 pour v' = 1. L'impact Lyman correspond à une énergie en excès de 1.06 eV qui permet une excitation du niveau K' = 18 pour v' = 1. La décroissance d'intensité obtenue à partir de K' = 15 est dûe à la prédissociation de OH.

Yamashita fait l'étude comparée de la méthode des faisceaux croisés et de celle du gaz cible dans une chambre ; en ramenant les résultats à la même échelle, il montre que la population, aux faibles valeurs de K', par rapport à la hauteur du pic dont la position varie peu, est un peu plus importante dans le cas du gaz cible. En variant le diamètre de la chambre, il parvient à montrer que la distribution n'est pas affectée par l'effet de paroi. Par ailleurs, l'augmentation de pression dans la chambre à pour effet, d'augmenter le plateau d'intensité aux faibles valeurs de K'. Yamashita pense qu'il peut y avoir, dûe à l'augmentation de pression, de la relaxation rotationnelle de $OH(^2\Sigma^+)$ par collision avec les gaz inertes contenus dans la chambre. De plus, avec Ly-α, il prétend aussi produire les radicaux de longue durée de vie $OH(\chi^2\Pi)$, $H(^2S)$ et $O(^1D)$ qui se forment à des énergies plus basses. Selon lui, la collision trimoléculaire $O(^1D)+H(^2S)+H_2O$ produirait le fragment $OH(A^2\Sigma^+)$ avec la distribution thermique du modèle statistique incluant la conservation du moment angulaire de Horie et Kasuga (40). De même, l'absorption ultraviolette par le radical $OH(^2\Pi)$ pourrait former $OH(^2\Sigma^+)$ avec une distribution thermique. Dans la méthode des faisceaux croisés, tous ces radicaux sont entrainés rapidement avec le faisceau moléculaire et ne retournent pas à l'intersection des jets d'où est émis le signal lumineux.

Ainsi certains processus secondaires de formation de $OH(^2\Sigma^+)$ dans l'état thermique peuvent pertuber, spécialement dans le cas du gaz cible, la formation par

processus primaire du radical $OH(^2\Sigma^+)$ qui présente dans ce cas, une forte rotation anormale. Dans les figures 6 et 7, les intensités sont aussi proches que possible des distributions de population initiales de $OH(^2\Sigma^+)$ produit par processus primaire. Elles ne suivent probablement pas une statistique Boltzmannienne.

REFERENCES

(1) K. Watanabe and M. Zelikoff, J. Opt. Soc. Amer. 43 (1953) 753

(2) W.C. Price, J. Chem. Phys. 4 (1936) 147

(3) P.G. Wilkinson et H.L. Johnston, J. Chem. Phys. 18, 190 (1950)

(4) J.W.C. Johns, Can J. Phys. 41 (1963) 209

(5) Skerbele A, and Lassettre E.N. J. Chem. Phys. 44, 4066 (1966)

(6) Johns J.W.C. Can J. Phys. 49, 944 (1971)

(7) Bell, S. 1965. J. Mol. Spectry. 16, 205

(8) Knoop, F.W.E., Brongersma H.H. et oosterhoff, C.J. Chem. Phys. Lett. 13, 20 (1972)

(9) Trajmar S, Williams W. and Kuppermann A. J. Chem. Phys. 58 2521 (1973)

(10) Trajmar S., Rice J.K. and Kupperman A. Adv. Chem.Phys. 18, 15 (1970)

(11) G. Schulz J. Chem. Phys. 33, 1661 (1960)
L.M. Raff. Ph. D. Thesis ; University of Illinois , 1962.

(12) A. Skerbele, M.A. Dillon and E.N. Lassettre J. Chem. Phys. 49 5042 (1968)

(13) H. Larzul, F. Gelebart et A. Johannin-Gilles, C.R. Acad. Sc. Paris 261, 4701 (1965)

(14) R.A. Gangi et R.F.W. Bader, J Chem. Phys. 55 (1971) 5369
R.F.W. Bader et R.A. Gangi. J. Am. Chem. Soc. 93 (1971) 1831

(15) K.J. Miller, S.R. Mielczarek and M. Krauss, J. Chem. Phys. 51 (1969) 26

(16) J.A. Horsley et W.H. Fink, J. Chem. Phys. 50 (1969) 750

(17) W.J. Hunt et W.A. Goddard III, Chem. Phys. Letters 3 (1969) 414.

(18) C.R. Claydon, G.A. Segal et H.S. Taylor, J. Chem. Phys. 54 (1971) 3799

(19) F. Flouquet et J.A. Horsley, J. Chem. Phys. 60 (1974) 3767

(20) G. Herzberg : Molecular spectra and Molecular structure, III Electronic spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules (Van Nostrand, New-York, 1966).

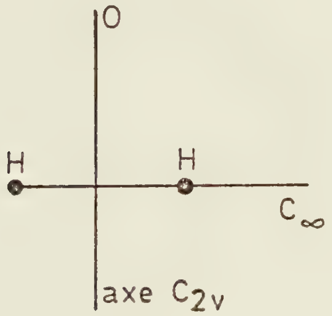
(21) A.D. Walsh, J. Chem. Soc. 1953,2260
(22) R.Azria et F. Fiquet-Fayard. C.R. Acad Sci. Paris, B273 (1971) 944.
(23) E.N. Lassettre et A. Skerbele, J. Chem. Phys. 60 (1974) 2464
(24) E.N. Lassettre et M.A. Dillon, J. Chem. Phys. 59, 4778 (1973)
(25) M. Krauss et al. Chem. Phys. Lett. 23,9 (1973)
(26) R.N. Compton et L.G. Christophorou, Phys.Rev. 154,110 (1967)
(27) Lassettre E.N. et Huo W.M. J. Chem. Phys. 61, 1703 (1974)
(28) Trajmar S. et Hall. R.I. J. Phys. B7, L458 (1974)
(29) O. Oldenberg, Phys. Rev. 46, 210 (1934)
(30) T. Horie T. Nagura et M. Otsuka, J. Phys. Soc Japan 11, 1157 (1956) Phys. Rev. 104, 547 (1956)
(31) T. Carrington, J. Chem. Phys. 30 1087 (1959) ; 31, 1418 (1959)
(32) National Bureau of Standards - référence value -
(33) R.F. Barrow et A.R. Downie, Proc. Phys. Soc. (London) A69, 178 (1956)
(34) J. Quant. Spectry. Radiative Transfer 2, 97 (1962
(35) K.H. Welge, S.V. Filsetü et I. Davenport,J. Chem. Phys. 53(1970) 502
(36) T. Horie, T. Nagura et M. Otsuka, J. Phys. Soc. Jap. 11 (1956) 1157 ; Phys. Rev. 104 (1956) 547
(37) M. Horani et S. Leach, J. Chim. Phys. 58 (1961) 825 Horani Thèse Orsay 1967.
(38) I. Yamashita J. Phys. Soc. Jap. 39 (1975) 205
(39) R.A. Sutherland et R.A. Anderson : J. Chem. Phys. 58 (1973) 1226
(40) T. Horie et T. Kasuĝa J. Chem. Phys. 40 (1683) 1964
(41) W.A. Goddard III et W.I. Hunt Chem. Phys. Letters 24, 464 (1974)
(42) R.J. Buenker et S.D. Peyerimhoff, Chem. Phys. Letters 29 (1974) 253

CHAPITRE II

DIAGRAMMES DE CORRELATION DE H_2O - INTERSECTION CONIQUE

La figure 8 présente un diagramme de corrélation des états singulet et triplet les plus bas de H_2O produits par l'addition de $O(^1D)$ et $O(^3P)$ à $H_2(^1\Sigma_g+)$ et par l'addition de $OH(^2\Sigma^+)$ et $OH(^2\Pi)$ à $H(^2S)$. Sur la droite de la figure, se trouvent les limites de dissociation en $O + H_2$ dans la symétrie C_{2V} ; sur la gauche les états de H_2O sont formés par l'addition de OH + H, soit en symétrie C_s (courbes en pointillé) si la molécule est coudée, soit en symétrie $D_{\infty h}$ (en traits pleins) si la molécule est linéaire.

<u>Corrélations en $O + H_2$.</u>



Pour obtenir la symétrie des états de H_2O, on corrèle les états de H_2 ($D_{\infty h}$) à ceux en C_{2V}, l'axe C_{2V} étant perpendiculaire à l'axe C_∞ en $D_{\infty h}$:

$^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1A_1$ en C_{2V}

$^3Pg \rightarrow {}^3A_2 + {}^3B_1 + {}^3B_2$ en C_{2V}

$^1D_g \rightarrow {}^1A_1(2fois) + {}^1A_2 + {}^1B_1 + {}^1B_2$ en C_{2V}

Les corrélations entre les produits $O + H_2$ et les états de H_2O sont :

$O(^3Pg) + H_2\ (^1\Sigma_g^+) \rightarrow {}^3A_2,\ {}^3B_1,\ {}^3B_2$

$O(^1D_g) + H_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow {}^1A_1(2\ fois),\ {}^1A_2,\ {}^1B_1,\ {}^1B_2$

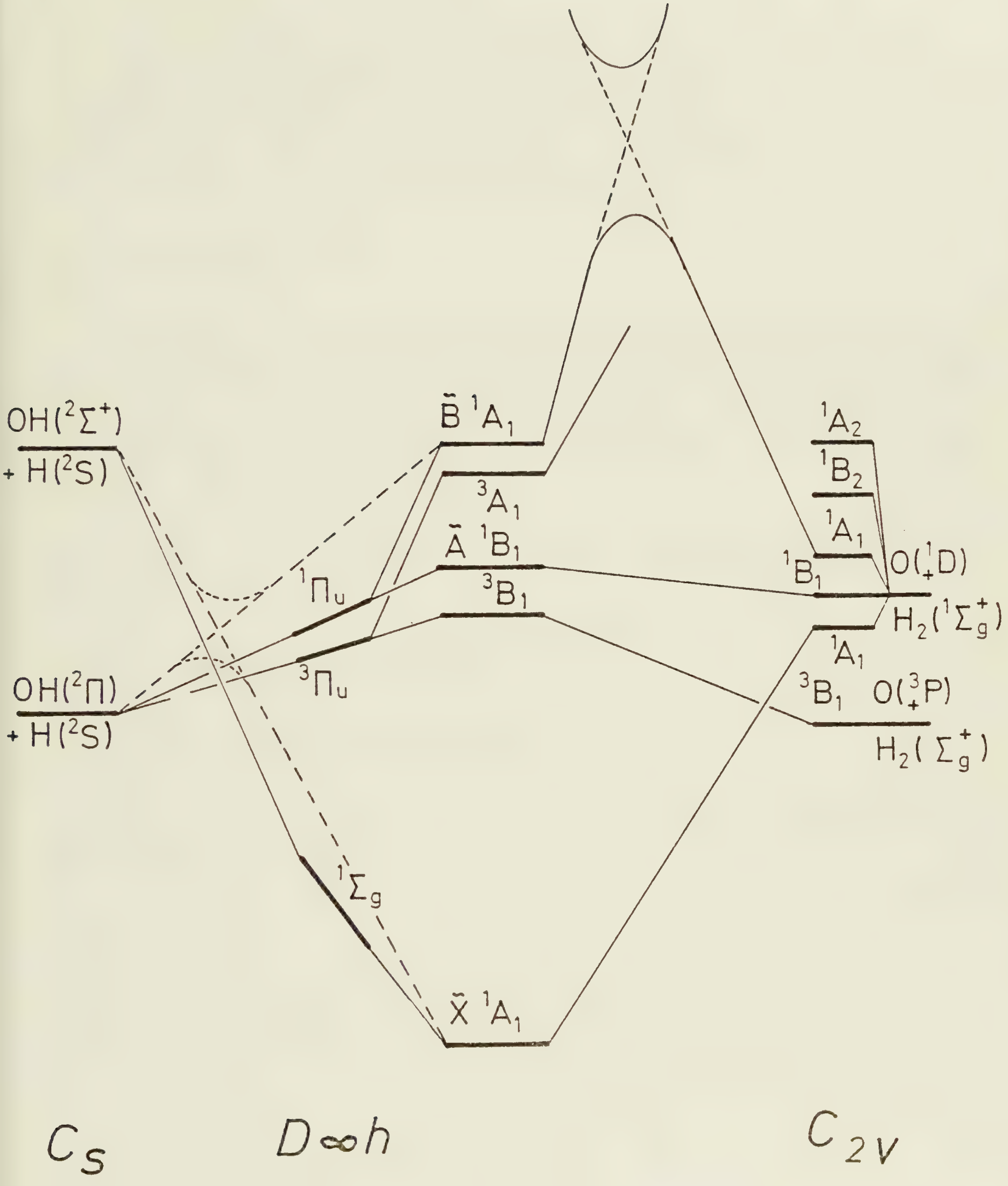


Fig. 8 : Diagramme de corrélation de H_2O

Le premier triplet $^3B_1$ corrèle avec $O(^3P_g)$ tandis que le triplet supérieur $^3A_1$ corrèle avec des produits situés plus haut en énergie. L'état fondamental et les deux premiers états excités $\tilde{A}^1B_1$ et $\tilde{B}^1A_1$ corrèlent avec les produits $O(^1D) + H_2(^1\Sigma_g^+)$. Les énergies de dissociation de H_2O en $O(^3P_g) + H_2(^1\Sigma_g^+)$ et en $O(^1D) + H_2(^1\Sigma_g^+)$ sont respectivement 4.98 et 6.98 eV.

Corrélations en OH + H.

Le cas où H se rapproche du fragment OH, dans une direction quelconque par rapport à ce dernier, est tel que la symétrie d'au moins l'une des parties (symétrie C_s) est inférieure à celle de la molécule complète (C_{2V}) et où, durant le processus de construction de la molécule, la géométrie de l'ensemble des noyaux a aussi la symétrie la plus basse C_s.

La corrélation entre la molécule OH(Πu) et la molécule de symétrie C_s inférieure est :

$$\Pi u \rightarrow A' + A''$$

en tenant compte du changement d'axe z.

Par ailleurs, $H(^2S_g) \rightarrow {}^2A'$ en symétrie C_s et
$^2A'(^2A' + 2A'') \rightarrow {}^1A', {}^1A'', {}^3A', {}^3A''$.

Si la molécule est construite en symétrie C_{2V}, on utilise les corrélations entre les groupes de symétrie C_s et C_{2V}.

$$A' \rightarrow A_1 \text{ ou } B_2$$

$$A'' \rightarrow A_2 \text{ ou } B_1$$

La corrélation de l'espèce Σ_g^+ avec celle d'une molécule de symétrie C_s est :

$$\Sigma_g^+ \rightarrow A'$$

et $\quad {}^2A'(^2A') \rightarrow {}^1A', {}^3A'$

Les corrélations entre les produits OH + H et les états de H_2O sont :

$$OH(^2\Pi u) + H(^2Sg) \rightarrow \begin{cases} ^1A_1 \quad \text{(fondamental)} \\ ^1A_2 \text{ ou } ^1B_1 \\ ^3A_1 \text{ ou } ^3B_2 \\ ^3A_2 \text{ ou } ^3B_1 \end{cases}$$

$$OH(^2\Sigma_g^+) + H(^2S_g) \rightarrow \begin{cases} ^1A_1 \text{ ou } ^1B_2 \\ ^3A_1 \text{ ou } ^3B_2 \end{cases}$$

Les énergies de dissociation de H_2O en OH ($^2\Pi$) + H(^2S_g) et OH($^2\Sigma_g^+$) + H(^2S_g) sont respectivement 5,11 et 9.19 eV.

Corrélation en OH + H.

Le premier état excité $\tilde{A}^1B_1$ de H_2O, ($^1A''$ en symétrie C_s) devient $^1\Pi u$ dans la molécule linéaire ; il corrèle, quelque soit la géométrie de la molécule, avec les produits OH($^2\Pi$) + H(^2S). Comme l'indique le spectre d'absorption, la surface de potentiel de l'état $\tilde{A}^1B_1$ est dans la direction OH +H partout répulsive.

Le deuxième état excité $\tilde{B}^1A_1$ corrèle avec le premier état excité $^2\Sigma^+$ de OH et H(^2S) quand la molécule est coudée ; dans la conformation linéaire, cet état devient $^1\Pi u$ dégénéré avec le premier état excité, et corréle avec le fondamental $^2\Pi$ de OH et H(^2S).

L'état fondamental $\tilde{X}^1A_1$ de H_2O corrèle avec OH($^2\Pi$) + H(^2S) dans la conformation coudée mais devient un état $^1\Sigma^+$ dans la conformation linéaire où il corrèle avec OH($^2\Sigma$) + H(^2S). Fiquet Fayard (1) a démontré pour la première fois, au moyen des règles de corrélation, l'existence de l'intersection conique des deux surfaces dans la conformation linéaire. L'intersection conique est effectivement comme nous le verrons, la caractéristique principale de la surface de l'état $\tilde{B}^1A_1$.

(1) F. Fiquet-Fayard, Isr. J. Chem. 7, 275 (1969)

CHAPITRE III

SURFACES CALCULEES DE POTENTIEL DES ETATS EXCITES DE H_2O ET LEUR ROLE DANS L'INTERPRETATION DES EXPERIENCES

III.1. METHODES DE CALCUL.

Il est utile de résumer les méthodes de calcul qui permettent de traiter théoriquement les énergies des états électroniques des molécules, (pour une bibliographie plus complète, voir la référence 30). Les programmes que nous avons utilisés ainsi que ceux de la plupart des auteurs, sont des programmes à traitement quantique dit ab initio ; cette appellation, par opposition a semi-empirique implique qu'on ne fasse aucune approximation, lors de la détermination de la fonction d'onde, telle que la simplification de certaines intégrales, et qu'on ne fasse aucune distinction entre les électrons de coeur et les électrons de valence. La fonction d'onde électronique totale est le déterminant unique de Slater dans lequel les orbitales moléculaires ϕ_i ont été optimisées pour minimiser variationnellement l'énergie totale (déterminant H.F.). Les orbitales ϕ_i sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques constituant une base finie ; la meilleure fonction d'onde est la fonction SCF (champ autocohérent). Chaque orbitale moléculaire ϕ_i doit satisfaire à l'équation H.F. Dans le cas où les orbitales ϕ_i sont toutes orthogonales, l'énergie peut être mise selon la notation simplifiée :

$$E = \sum_i I\,(i|i) + \sum_i \sum_j \left[(ij|ij) - (ij|ji) \right]$$

Les intégrales à deux électrons du type (ij|ij) sont les intégrales de coulomb tandis que celles du type (ij|ji) sont les intégrales d'échange. Le premier terme est monoélectronique :

$$I(i|j) = \int \phi_i^*(1) \left\{ -\frac{\nabla_1^2}{2} - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right\} \phi_j(1)\, dv\,(1)$$

C'est le choix de la base qui différencie essentiellement les programmes. Les fonctions de base sont en général centrées sur chaque atome. Les plus employées sont soit les fonctions exponentielles de Slater (fonctions STO's en $Ar^{n-1}e^{-\xi r}$ où ξ est l'exposant ou paramètre d'écran) soit les fonctions gaussiennes (fonctions en $B\, r^n e^{-\alpha r^2}$). Cette dernière expression donne seulement la dépendance radiale ; on introduit la dépendance angulaire en multipliant par une harmonique sphérique $Y_{lm}(\theta,\phi)$. Nous reprendrons plus en détail les types de base employés et leurs avantages.

- Interaction de configuration - Energie de corrélation.

Dans l'approximation HF, on résoud le mouvement de chaque électron en présence du potentiel moyen créé par les n-1 électrons restants. On néglige ainsi les fluctuations instantanées de la répulsion entre les électrons pris deux à deux. La contribution à l'énergie totale due aux fluctuations instantanées de la répulsion est l'énergie de corrélation. C'est la différence entre l'énergie H.F. restreinte (restreinte signifie obéïssant aux restrictions d'équivalence et de symétrie cf "programme de FINK") et l'énergie exacte non relativiste. Le problème est d'estimer si l'énergie de corrélation reste constante pour tous les états et pour toute conformation de la molécule ; La question se pose de savoir si les surfaces d'énergie potentielle, et les énergies de dissociation sont correctes avec la seule approximation H.F. Pour les espèces à couches fermées, on a un bon accord avec les expériences pour les chaleurs de réaction. Cependant pour la plupart des molécules, les fonctions d'onde RHF ne se dissocient pas selon les fonctions d'ondes RHF qui décriraient correctement les états des atomes séparés.

Pour résoudre en partie le problème de la corrélation électronique, la méthode est de faire un calcul d'interaction de configurations. On utilise toutes les orbitales autres que les orbitales occupées, pour construire par excitation électronique, d'autres configurations. Une fonction d'onde C.I. est une combinaison linéaire de ces configurations ayant des coefficients déterminés variationnel-

lement. Plus le nombre de configurations est grand, plus la série d'équations simultanées à résoudre est importante. Nesbet (1) a mis au point une méthode qui calcule seulement la valeur propre de plus basse énergie et le vecteur propre correspondant ; le C.I. peut être dans ce cas très étendu.

- Le programme de Stevens.

Ce programme utilise des fonctions de base de Slater. La base minimum, que l'on utilise couramment dans ce programme, est une base qui contient une seule fonction pour chaque orbitale atomique SCF occupée, définie par les nombres quantiques n et l. Certains auteurs (Clémenti et coll.(2)) ont étudié le problème de l'optimisation des exposants ζ. Ils minimisent l'énergie du fondamental de chaque atome seul, et les valeurs des exposants obtenues sont en général directement utilisables dans les calculs moléculaires. On minimise ensuite l'énergie de la molécule en améliorant certains exposants. La difficulté la plus grande avec les fonctions de Slater se trouve dans le calcul des intégrales à deux électrons.

- Le programme de FINK.

Les sous-programmes de calcul des intégrales ont été écrits par J.L. Whitten. La méthode SCF, pour le cas des configurations à couches ouvertes telles que celles des états excités, est la méthode de restriction d'équivalence et de symétrie de Nesbet (3). On restreint les spin orbitales a être des transformées orthonormées dans des séries d'orbitales de symétrie. Au lieu de résoudre un système d'équations simultanées pour les couches ouvertes et un autre pour les couches fermées, la méthode de Nesbet emploie un hamiltonien effectif pour les deux, si elles sont de la même symétrie. L'énergie totale calculée n'atteint donc pas sa valeur minimale ; on doit lui apporter une correction en fin de calcul. Les expressions des hamiltoniens et des corrections d'énergie seront reprises dans l'appendice.

- Les orbitales de base.

A partir des années 60, certains auteurs ont commencé à substituer aux exponentielles simples des combinaisons linéaires de fonctions gaussiennes,

choisies pour représenter ces orbitales de Slater. Les fonctions gaussiennes ont un comportement incorrect dans le voisinage du noyau et également à grande distance. Les fonctions gaussiennes lobaires sont des fonctions hydrogénoïdes en e^{-ar^2} dont la dépendance angulaire est obtenue en centrant leurs maxima d'amplitude en divers points de l'espace ne correspondant pas nécessairement aux noyaux atomiques (4). La fonction de type s, elle, est centrée sur le noyau atomique tandis que celle de type p est donnée par la différence entre deux fonctions gaussiennes sphériques flottantes dont les maxima sont centrés à une certaine distance du noyau atomique.

$$\chi(s) = Ne^{-ar^2}$$

$$\chi(p) = N\,(e^{-a(r-R)^2} - e^{-a(r+R)^2})$$

Par combinaison linéaire de ces fonctions, la base peut être réduite à une série de fonctions contractées Gj

$$G_j = N \sum_i c_i\, \chi_i$$

dont il faudra déterminer les coefficients c_i et les exposants a_i. Une OA de type s sera une combinaison linéaire de trois fonctions contractées G_j. Chaque OA de type p est une seule fonction contractée.

Les exposants et les coefficients pour les orbitales 1s, 2s et 2p de l'oxygène ont été déterminés par Whitten (4). Ceux pour l'orbitale 1s de l'hydrogène sont donnés dans la référence (5) de Fink et Allen.

Tableau 2 : Paramètres de Whitten pour les orbitales s de l'atome $O(^3P)$.

G_1		G_2		G_3	
a_i	c_i	a_i	c_i	a_i	c_i
290.8205	1.0	0.2825	1.0	31.3166	1.0
1424.0643	0.1344	0.9311	1.1526	12.8607	1.8781
4643.4485	0.0323	9.7044	-0.1538	4.6037	1.0838
				76.2320	0.6261

a_i de χ_{1s}	a_i de χ_{2s}
0.051156	-0.011870
-0.000884	1.031279
0.980931	-0.246418

- Les orbitales de Rydberg.

Il est nécessaire d'introduire dans la base, l'orbitale 3s de Rydberg de l'oxygène puisqu'elle est occupée électroniquement pour les configurations des états excités de H_2O. On a d'abord optimisé une orbitale de Slater 3s pour l'état de Rydberg de l'atome d'oxygène en utilisant le programme de Bagus pour les atomes (6), les orbitales de coeur étaient les orbitales double-zeta optimisées pour l'oxygène et donnée par Clémenti (7). On a ensuite formé une combinaison linéaire de trois fonctions gaussiennes lobaires de type s dont on a choisi les exposants et les coefficients de façon à rendre maximum le recouvrement de l'orbitale calculée avec l'orbitale STO 3s. Le tableau 3 présente les exposants et les coefficients des Gaussiennes dans le groupe 3s.

Exposant	0.03397	0.2876	1.1200
Coefficient	1.0000	- 0.1444	- 0.0198

Tableau 3 : Paramètres pour le groupe de gaussiennes lobaires de l'orbitale 3s de l'oxygène.

-Programme Gauss 70 - de Hehre.

Dans ce programme, les orbitales atomiques sont centrées sur les noyaux et constituées de combinaisons de gaussiennes. La base est dite du type STO-NG (où N est le nombre de gaussiennes représentant une orbitale atomique). On introduit d'abord une série d'orbitales moléculaires d'essai, calculées au moyen d'une théorie de Hückel étendue. On peut alors calculer les valeurs propres et les fonctions propres ψ_i. Les coefficients de ces orbitales moléculaires sont remis dans l'équation de Hartree-Fock et de nouvelles fonctions ψ_i sont obtenues ; ce procédé itératif est poursuivi jusqu'à auto-cohérence. Le programme offre la possibilité d'utiliser, au lieu de la base minimum, une base non standard.
T.H. Dunning (8) a étudié les effets de contraction des Gaussiennes sur les énergies et les propriétés mono-électroniques de H_2O et de N_2 ; il a ainsi optimisé une base de gaussiennes contractées pour les atomes de la première ligne.
On a utilisé la base donnée pour l'atome d'oxygène.

(Le programme de calcul C.I. a été mis au point par R. Wetmore au laboratoire de Chimie Théorique d'Orsay.)

Tableau 4 : Base de gaussiennes contractées pour l'oxygène. (Toutes les fonctions de base ont été normalisées. Les fonctions contractées sont séparées par les lignes).

Exposants	Coefficients
7816.5400	0.002031
1175.8200	0.015436
273.1880	0.073771
81.1696	0.247606
27.1836	0.611832
3.4136	0.241205
9.5322	1.000000
0.9398	0.563459
0.2846	0.497338

- Autres programmes.

Hunt et Goddard ont mis au point une méthode particulière qui a donné d'excellents résultats pour les énergies de transitions des états excités de H_2O (9).

La solution des équations SCF pour les systèmes à couches fermées conduit à des orbitales virtuelles qui ne correspondent pas aux orbitales des états excités de la molécule. Elles sont au contraire, appropriées aux états excités de l'ion négatif correspondant. Hunt et coll. ont reformulé les équations SCF de telle façon que les orbitales virtuelles soient des approximations variationnelles correctes pour les orbitales des états excités. Pour cela, ils retirent les opérateurs de Coulomb et d'échange de l'hamiltonien H.F.

Cette méthode s'appelle la méthode IVO (improved virtual orbital).

Claydon Segal et Taylor (10) ont calculé les états excités de H_2O avec la méthode INDO. Cette méthode consiste à négliger le recouvrement entre O.A. χ dans les intégrales de répulsion électronique intervenant lors du calcul des éléments de la matrice hamiltonien H.F., à l'exception seulement des produits $\chi_u(1)\ \chi_v(1)$ intervenant dans les intégrales monocentriques. Ces simplifications apportées à la résolution analytique des équations de Roothaan, font apparaître un certain nombre de grandeurs physiques que l'on peut rapporter à des données expérimentales (potentiels d'ionisation et électro-affinités des atomes par exemple). Par l'évaluation semi-empirique de ces paramètres, on obtient les fonctions d'onde et les énergies de la molécule.

III.2. CALCULS PRELIMINAIRES DE SECTIONS DE POTENTIEL DES ETATS EXCITES $\tilde{A}^1B_1$ et $\tilde{B}^1A_1$.

Avant notre étude de la surface d'énergie potentielle de l'état $\tilde{B}^1A_1$ de H_2O, un certain nombre d'études théoriques des états excités les plus bas ont été fait es.

Claydon, Segal et Taylor (10) ont fait une étude semi-empirique de ces états par la méthode INDO (la base employée est limitée aux orbitales de Slater n = 2 sur l'oxygène et aux orbitales 1s de l'hydrogène).

Plus récemment; Gangi et Bader (11-12) ont étudié les réactions d'insertion de $O(^1D)$ et $O(^3P)$ dans la molécule $H_2(^1\Sigma^+_g)$ par des calculs ab initio, et ont donné les surfaces de potentiel des états $\tilde{X}^1A_1$, $\tilde{A}^1B_1$ et $^3B_1$.

L'état $\tilde{A}^1B_1$

Une section de potentiel de l'état $\tilde{A}^1B_1$ pour la dissociation en OH $(^2\Pi)$ + $H(^2S)$ a été calculée par Miller Mielczarek et Krauss (13) , l'angle de la molécule étant fixé à 105°. L'absence de calcul d'interaction de configurations ne donne pas ici une erreur d'énergie de corrélation trop grave : la fonction asymptotique est juste le produit des fonctions HF de $H(^2S)$ et de $OH(^2\Pi)$. La base est constituée de celle donnée par Huzinaga (14) pour le coeur, augmentée de fonctions de Rydberg et de polarisation $2s_H$, $2p_H$, $3s_O$, $3p_O$ et $3d_O$ de type Gaussien. La séparation relative du coeur et des électrons de Rydberg minimise l'énergie de corrélation car le coeur, fait de couches doublement occupées reste le même dans les fragments, l'électron externe étant emporté par l'hydrogène dissocié. La figure 9 montre la section calculée à 105° angle d'équilibre du fondamental, en fonction de la coordonnée de réaction pour la dissociation en OH+H. Elle est dissociative et les courbes sont stables par rapport à la direction perpendiculaire. L'énergie de corrélation, à 105°, du $^1A''$ devrait être plus grande que celle du radical $OH(^2\Pi)$,mais inférieure à celle du fondamental.

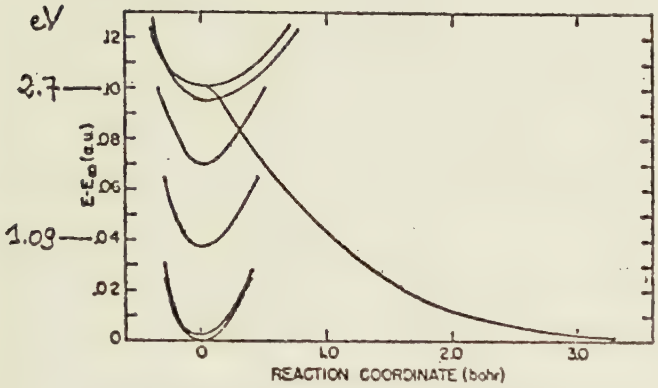


Fig. 9 : Energie de l'état $^1A''$ le long de la coordonnée de réaction pour la dissociation en $OH(^2\Pi)+H(^2S)$. Pour différents points de la section dissociative, la figure montre la variation d'énergie selon la direction perpendiculaire à la coordonnée de réaction.

Le maximum d'absorption dans le spectre, à 7.49 eV, correspond à la transition verticale la plus probable de la région F.C. La différence d'énergie $E(^1B_1) - E(\tilde{X}^1A_1)$ est calculée à 6.5 eV par Miller en base étendue et à 7.43 eV par Claydon (10) par la méthode de INDO. Cette méthode étant peu précise, le résultat trouvé par ailleurs par ces derniers auteurs d'un minimum à 180° est incertain.

Ils préfèrent avancer la conclusion plus qualitative que la courbe est plate dans la région F.C.

L'orbitale $^1b_1$ étant essentiellement non liante, il est logique qu'à l'ionisation de la molécule, l'angle et la longueur de liaison varient peu.

L'état $\tilde{B}^1A_1$

Une section analogue à 135° pour l'état $\tilde{B}^1A_1$ a été calculée par Horsley et Fink (15) par un calcul SCF seul, utilisant la base de gaussiennes indiquée au paragraphe III.1. On trouvera dans l'appendice, les hamiltoniens choisis pour le calcul à couches ouvertes ainsi que les expressions des énergies. Les valeurs corrigées donnent l'énergie du triplet $^3A_1$ et on obtient l'énergie du singulet correspondant en ajoutant deux fois l'intégrale d'échange entre les orbitales simplement occupées. La figure 10 montre les résultats pour les états $^1A_1$ et $^3A_1$. On voit que l'état $^1A_1$ n'a pas à grande distance OH, un comportement énergétique stable. Le calcul C.I. est indispensable dans la zone asymptotique où les configurations excitées sont très proches, pour corriger l'énergie de corrélation. La section présente un maximum dont la hauteur (1.43 eV) est très critiquable

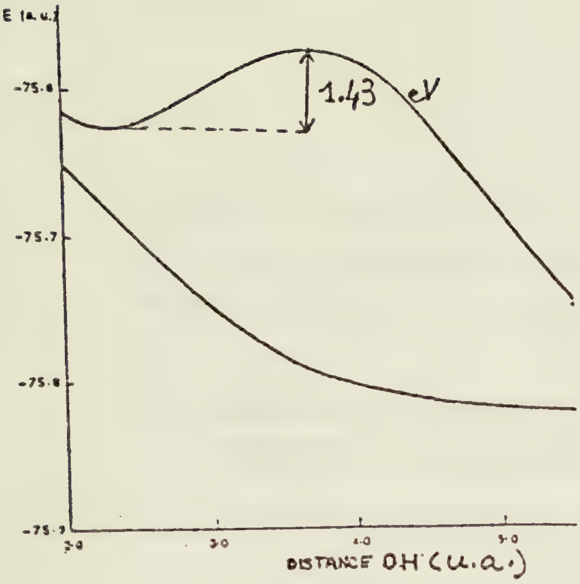


Fig. 10 : Sections de potentiel pour la dissociation disymétrique de H_2O dans les états excités $^1A_1$ et $^3A_1$. (angle de liaison = 135°)

compte tenu de la grossièreté du calcul.
Par ailleurs, la variation de l'énergie calculée en fonction de l'angle de liaison, montre que les états $^1A_1$ et $^3A_1$ sont tous deux linéaires dans leur conformation la plus stable.

Le calcul a été raffiné plus tard par J .A. Horsley et F. Flouquet (16) pour la même section à 135° de l'angle de liaison. La base utilisée est la même que précédemment excepté pour le groupe de gaussiennes représentant l'orbitale 1s de l'hydrogène : pour tenir compte de la variation de taille de l'orbitale de l'hydrogène lorsque la molécule se dissocie, on a multiplié par un facteur échelle optimisé, les exposants du groupe de gaussiennes. Les courbes d'énergie sont montrées à la figure 11. Pour le singulet, la hauteur de la barrière au-dessus du minimum est seulement la moitié de ce qu'elle était dans le calcul précédent et sa position est à une valeur beaucoup plus petite de la liaison OH. (2.4u.a. au lieu de 3.8 u.a). Le triplet n'est plus régulièrement dissociatif mais présente un point d'inflexion.

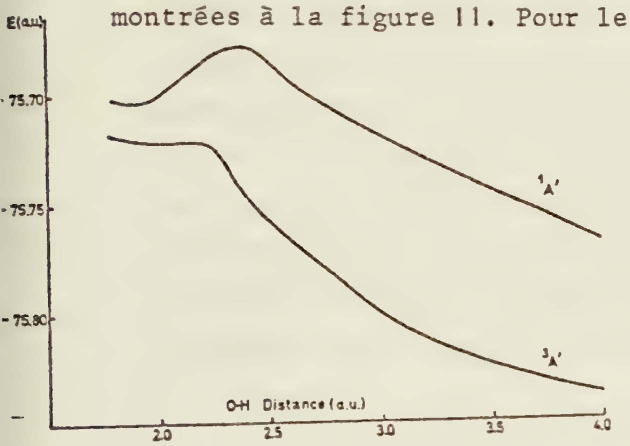


Fig. 11 : Sections de potentiel des surfaces des états $^3A_1$ et $^1A_1$ de H_2O pour la dissociation en OH + H.

Dans ces derniers calculs, la configuration qui a été attribuée à l'état $\tilde{B}^1A_1$ est:

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^1(1b_1)^2(4a_1)^1$$

L'orbitale $4a_1$ est essentiellement une orbitale de Rydberg 3s à la géométrie d'équilibre du fondamental. Lorsque la molécule se dissocie le changement le plus notable dans la fonction d'onde est celui de l'orbitale occupée la plus haute.

Orbitale de Rydberg au départ, elle devient une combinaison anti-liante $2p_O-1s_H$ et se trouve finalement presque entièrement localisée sur l'atome d'hydrogène dissocié. Cet aspect sera largement repris et expliqué.

III.3. ETUDE DE LA SURFACE D'ENERGIE POTENTIELLE DE L'ETAT EXCITE $\tilde{B}^1A_1$ DANS LA DIRECTION OH + H, UNE LIAISON OH ETANT BLOQUEE.

III.3.1. Méthode de calcul

Le programme de Fink a été utilisé dans ce travail avec une amélioration de la base et l'inclusion d'un calcul C.I.

La base pour les atomes d'hydrogène consiste en trois fonctions gaussiennes non contractées sur chacun des 2 atomes avec les exposants 4.26, 0.658, et 0.148 pris d'une base de Moskowitz et Harrison (17); les calculs à couches ouvertes SCF utilisent la méthode de Nesbet de symétrie et de restriction d'équivalence. On a minimisé l'énergie du triplet et on a obtenu l'énergie de l'état singulet correspondant par un C.I. limité utilisant les orbitales moléculaires du calcul SCF sur le triplet. Dans le C.I., on inclut toutes les configurations simplement excitées (y compris la configuration du fondamental) sauf celles utilisant des orbitales d'énergie ε plus grande que 20eV. On corrige ainsi partiellement les erreurs provenant des restrictions de la méthode de Nesbet et de l'emploi d'un Hamiltonien effectif. Dans le calcul de la surface conduisant à $O(^1D) + H_2(^1\Sigma_g^+)$, on a ajouté dans le C.I. les deux configurations suivantes, dans le but d'obtenir les produits de dissociation corrects :

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^0(4a_1)^2,$$

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^0(3a_1)^2(1b_1)^2(4a_1)^2.$$

III.3.2. Résultats - forme de la surface et énergie.

Pour un angle de 105° et une longueur de OH = 1.81u.a. l'énergie SCF calculée dans le fondamental est - 75.9774 u.a. A la même géométrie, les énergies calculées des états $\tilde{A}^1B_1$ et $\tilde{B}^1A_1$ (après le calcul C.I.) sont respectivement

O–H distance (a.u.)	$(3a')^2(4a')^2(1a'')^2$	$(3a')^2(4a')^1(1a'')^2(5a')^1$	$(3a')^1(4a')^2(1a'')^2(5a')^1$
1.81	0.0337	0.6990	0.0
2.41	0.2679	0.6492	0.1364
3.01	0.5684	0.4519	0.3478
3.61	0.5959	0.2348	0.5100
8.0	0.0031	0.0131	0.7046

Tableau 5 : Coefficients de trois principales configurations dans le développement CI, pour l'état $^1A'$ de H_2O. Angle de liaison = 150°.

O–H distance (a.u.)	Energy (a.u.) SCF	Energy (a.u.) CI
1.51	−75.6280	−75.6370
1.81	−75.6836	−75.6936
2.11	−75.6765	−75.6930
2.41	−75.6681	−75.6839
2.71	−75.6757	−75.6846
3.01	−75.6851	−75.6857
3.31	−75.6972	−75.6847
3.61	−75.7143	−75.6839

$OH(^2\Pi)$	−75.3680
$OH(^2\Sigma)$	−75.2005
$H(^2S)$	−0.4970
$OH(^2\Pi)+H(^2S)$	−75.8650
$OH(^2\Sigma)+H(^2S)$	−75.6975

Tableau 6 : Dissociation de H_2O en $OH(^2\Sigma^+)+H(^2S)$ dans l'état $\tilde{B}\,^1A_1$. Energies SCF et CI pour un angle de 120°.

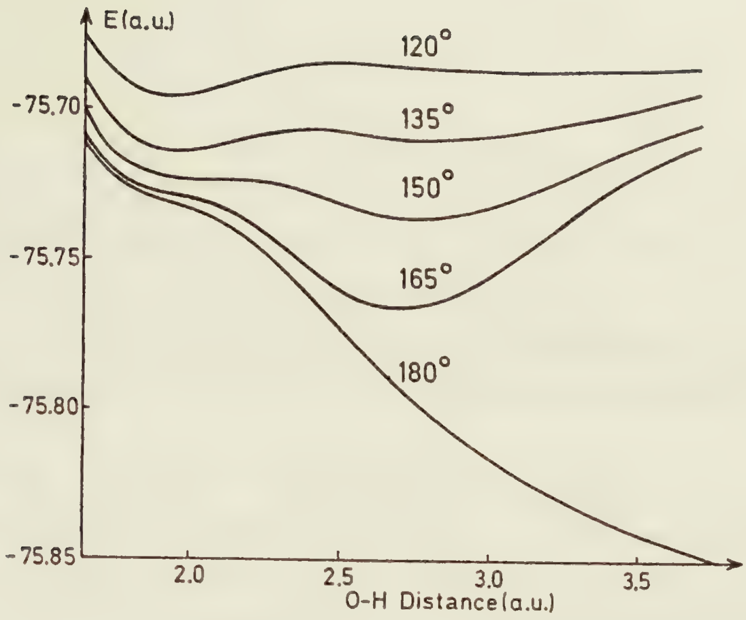


Fig. 12 : Sections calculées de potentiel pour la surface du second état excité ($^1A'$) de H_2O dans la dissociation en OH + H.

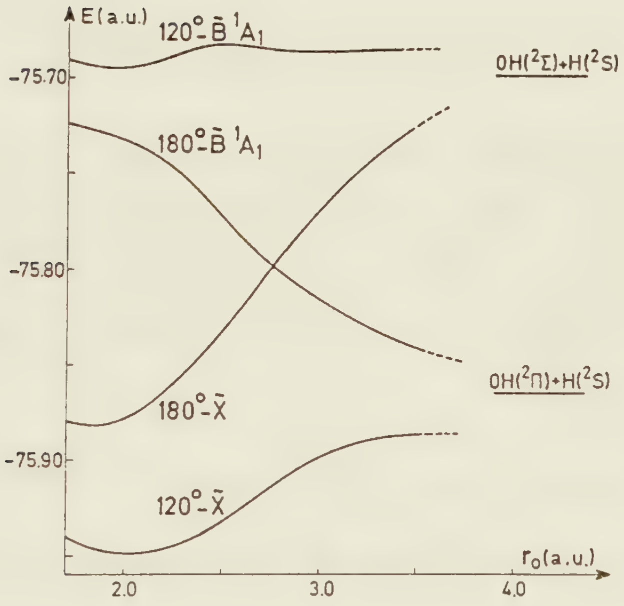


Fig. 13 : Sections calculées de potentiel pour les surfaces de l'état fondamental $\tilde{X}\,^1A_1$ et excité $\tilde{B}\,^1A_1(^1A')$ de H_2O pour les angles de 180° et 120°.

- 75.7332 et - 75.6661u.a donnant une énergie d'excitation verticale de 6.64 et 8.47 eV. Les valeurs expérimentales correspondantes sont 7.4 et 9.5 eV. L'erreur d'environ 1 eV est comparable à celle des calculs précédents et est dûe à la différence d'énergie de corrélation entre le fondamental et les états excités.

On a calculé des sections de potentiel pour un angle donné en faisant varier une distance OH. Dans ce premier calcul, on a gardé une liaison fixe. On a pensé que lors de la réaction de dissociation en OH + H, le vibrateur OH est peu excité puisque on observe que le fragment OH est très peu excité vibrationnellement (Carrington). De plus, la distance internucléaire dans le fragment OH, a une longueur voisine de la liaison OH dans H_2O.
La figure 12 présente les sections de potentiels pour l'état excité de configuration suivante :

$$(1a')^2(2a')^2(3a')^2(4a')^1(1a'')^2(5a')^1$$

qui correspond à la configuration en C_2V:

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^1(1b_1)^2(4a_1)^1$$

Pour tous les angles, sauf 180°, il y a une forte interaction avec la configuration du fondamental pour $r_{OH} \simeq 2.5$u.a. Les surfaces des deux états se repoussent dans cette région ; le fondamental se dissocie en OH ($^2\Pi$) + H et l'état excité en OH($^2\Sigma^+$) + H. Le résultat de l'interaction est que les sections de l'état excité montrent un minimum, qui devient plus profond à mesure que l'angle s'ouvre.

Pour les r_{OH} > 3.5 u.a, la configuration suivante devient prédominante.

$$(1a')^2(2a')^2(3a')^1(4a')^2(1a'')^2(5a')^1 (\text{état } ^1B_2 \text{ en } C_{2V})$$

Elle conduit aux produits de dissociation corrects OH($^2\Sigma^+$) + H(^2s) ; l'orbitale 3a' devient l'orbitale 3σ de OH et l'orbitale 4a' devient 1π. On voit ces changements dans le tableau 5, qui donne les coefficients des configurations dans le développement du CI pour des distances OH différentes.

Le tableau 6 donne les énergies SCF et CI pour la section correspondant à l'angle de 120°.

On voit à 180°, l'intersection conique entre l'état excité et le fondamental, prévue par les diagrammes de corrélation. La figure 13 montre les sections pour 120° et 180°.

III.4. LA BARRIERE DE POTENTIEL DANS L'ETAT $\tilde{B}^1A_1$.

III.4.1. Le croisement évité d'orbitales moléculaires.

Par le premier calcul SCF sans C.I. (16), on a trouvé une petite barrière de potentiel ($\sim$ 1000cm^{-1}). Elle se transforme en un point d'inflexion pour des angles supérieurs à 150° comme l'a montré le calcul de la surface. On a mis en évidence dans le premier calcul, une relation entre l'existence de la barrière et un changement dans le caractère de l'orbitale occupée la plus haute : l'orbitale 5a'. Pour des longueurs de OH, égales toutes deux aux longueurs à l'équilibre, l'orbitale 5a' est une orbitale 3s de Rydberg. Quand l'une des liaisons OH augmente, elle devient mélangée à une orbitale anti-liante $\psi - 1s_H$ où ψ est une orbitale hybride 2s-2p ; à très grande distance, elle devient l'orbitale $1s_H$ seule de l'hydrogène dissocié. Ce calcul sur H_2O a été le premier exemple d'une section de potentiel présentant une barrière, comme lors de croisement évité d'états électroniques, bien que l'interaction de configurations ne soit pas incluse dans le calcul. Par la suite, il a été trouvé d'autres exemples du même phénomène, tels que le cas de l'état $^3\Sigma^+$ de BH par Mulliken (18), le premier état $^2\Sigma^+$ de Rydberg de CH(19), les états $^4\Sigma^-$ et $^2\Sigma^-$ de OH(12), les états $^3\Pi$ et $^1\Pi$ de NH (20) et l'état $\tilde{A}^1B_1$ de NH_3(16). L. Salem (21) a classifié récemment les croisements évités de surfaces, et a appelé type D, le cas de croisement évité dû à l'intersection faiblement évitée d'orbitales moléculaires, dans lequel entrent les exemples cités.

Dans l'état excité $\tilde{B}^1A_1$ de H_2O, les deux orbitales cruciales de type σ sont l'orbitale liante σ_{OH}(O.M.$3a_1$) et l'orbitale $4a_1$ qui est une orbitale 3s de Rydberg de l'oxygène. Elles sont occupées par un électron. La première orbitale virtuelle σ^*_{OH}(O.M.$5a_1$) est de type σ et antiliante. Les orbitales σ_{OH} et σ^*_{OH} sont des interactions de la paire libre σ_O de OH et de $1s_H$ de l'hydrogène.

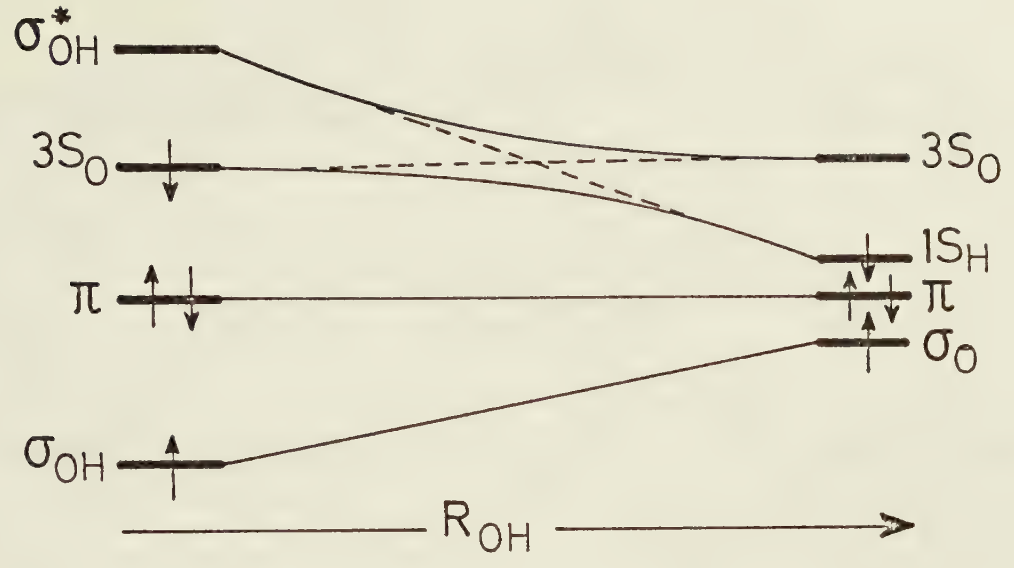


Fig. 14a : Diagramme de corrélation des orbitales (l'occupation électronique est celle de l'état excité $\tilde{B}^1A_1$.)

Dans les produits de dissociation, σ_O se trouve au-dessous de $1s_H$; σ_{OH} corrèle avec σ_O tandis que σ^*_{OH} baisse rapidement et tend à corréler avec $1s_H$. L'orbitale diffuse de Rydberg $3s_O$ de l'oxygène tend à corréler avec elle-même. Ces corrélations impliquent un croisement entre l'orbitale 3s et l'orbitale $\sigma^*_{OH}(\rightarrow 1s_H)$. Toutefois, comme ces deux orbitales moléculaires ont la même symétrie et un recouvrement non nul, bien que faible, leur croisement est évité. Les orbitales se mélangent dans la petite région où elles ont des énergies très voisines. On peut dire que le croisement est faiblement évité. Les configurations excitées déterminantes sont obtenues à partir de la configuration (σ^2_{OH},Π^2) du fondamental, par l'excitation d'un électron de σ_{OH}, soit sur $3s_o$, soit sur σ^*_{OH}. On représente le comportement des configurations à la figure 14.b). L'énergie de la configuration de l'état excité le plus bas décroît fortement pour des distances internucléaires OH très courtes et répulsives ; elle remonte doucement vers la configuration $(\sigma_O, \pi^2, 3s_O)$ des produits. Par ailleurs, la configuration $(\sigma_{OH}, \pi^2,\sigma^*_{OH})$ décroît de façon monotone et tend vers la configuration $(\sigma_O,\pi^2, 1s_H)$ des produits. Dans la région du croisement évité des orbitales, les configurations se mélangent et les surfaces énergétiques s'évitent. Ainsi, pour le type D de croisement évité, la description des états électroniques découle directement de celle des configurations à couches ouvertes (fig. 14.c).

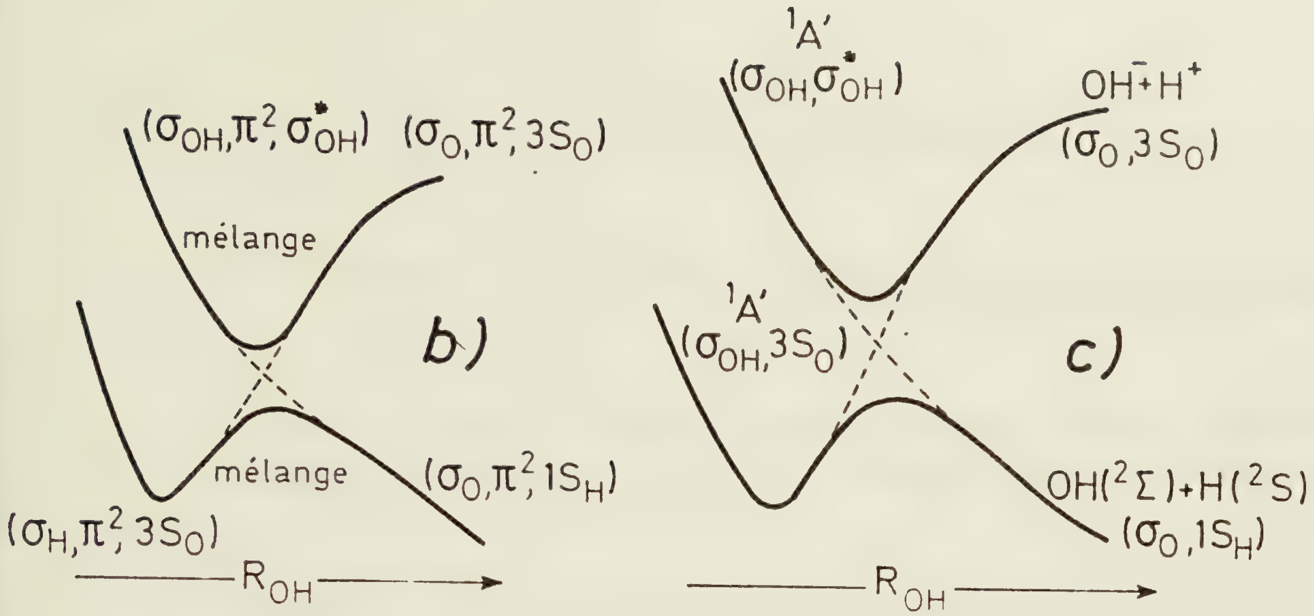


Fig. 14b). Configurations électroniques . Fig. 14c). Etats électroniques.

Le croisement évité est celui de deux surfaces, dont l'une serait représentée par une configuration dont l'orbitale la plus haute serait partout une orbitale de Rydberg (cet état se dissocie selon les fragments ioniques $OH^- + H^+$) et l'autre par une configuration de type répulsif. Le calcul SCF choisit la combinaison correcte de ces deux configurations de même symétrie et décrit l'état adiabatique le plus bas avec présence de la barrière. Les coefficients LCAO pour l'orbitale 5a' obtenus dans le calcul SCF sur l'état triplet sont donnés dans le tableau 7. Avec le calcul CI, on obtient l'état "complémentaire" de configuration $...(3a_1)^1(^1b_1)^2(5a_1)^1$ dans lequel l'orbitale $5a_1$ est σ^*_{OH} et ensuite $3s_O$ pour des OH plus grands. Les sections de la surface de cet état ont un minimum en face de la barrière correspondante de l'état inférieur. Par le calcul SCF, on obtient la répulsion des deux configurations avec un écart entre elles donné par l'hamiltonien à un électron. L'écart entre les états électroniques, après le calcul C.I. qui corrige en partie la corrélation, est plus élevé ; sa valeur calculée de 3eV, relativement grande en comparaison des écarts vibrationnels observés dans l'état $\tilde{B}^1A_1$ ($800cm^{-1}$) permet de justifier l'approximation Born-Oppenheimer et de considérer les deux surfaces séparées comme adiabatiques. L'état complémentaire, tel qu'il est calculé ici, n'est pas une bonne représentation de l'état correspondant à cette configuration à cause de la petite taille de la base utilisée.

L'orbitale $5a_1$ devrait être une orbitale 3p de Rydberg et on n'a pas introduit dans la base d'orbitale de ce type.

III.4.2. Population de Mulliken et variation du caractère anti-liant de l'orbitale 5a'.

A l'aide des fonctions d'ondes calculées du triplet, qui sont très proches de celles du singulet correspondant, il est intéressant de faire une étude du caractère de liaison de l'orbitale 5a'.

- Population atomique nette et population de recouvrement - définition -

Les électrons peuvent être classés dans les O.M. comme liants, non-liants ou anti-liants et le formalisme de population de recouvrement de Mulliken (22) permet de donner une expression quantitative de ce caractère.

Pour une molécule diatomique par exemple, une O.M. normalisée est une combinaison linéaire des O.A. χ_s et χ_r des 2 atomes respectifs :

$$\phi = c_r\chi_r + c_s\,\chi_s$$

La population électronique de l'O.M. si elle est occupée par N électrons est :

$$N\phi^2 = Nc_r^2(\chi_r)^2+2N\,c_rc_sS_{rs}(\chi_r\chi_s/S_{rs}) + Nc_s^2(\chi_s)^2$$

où S_{rs} est l'intégrale de recouvrement.

$$S_{rs} = \int_\infty \chi_r\chi_s dv$$

Les fonctions ϕ, χ_r^2, $\chi_r\chi_s/S_{rs}$, et χ_s^2 sont normalisées.

$$N = Nc_r^2 + 2Nc_rc_sS_{rs} + Nc_s^2$$

Les sous populations Nc_r^2 et Nc_s^2 sont les populations atomiques nettes sur les atomes et $2Nc_rc_sS_{rs}$ est la population de recouvrement.

Pour une molécule polyatomique, la population de recouvrement dans l'O.M.ϕ_i donne le caractère liant ou anti-liant de cette O.M.

$$n(i) = \sum_{r<s} c_{ir} c_{is} S_{rs}$$

-<u>Etude de la population pour l'orbitale 5a'</u>.

On remarque que, chacun des atomes d'hydrogène étant représenté par trois groupes de gaussiennes, des termes en $c_i c_j S_{ij}$ entre ces groupes et centrés sur un même atome vont apparaître. Ils doivent être comptés comme population atomique nette et non pas comme population de recouvrement dans l'orbitale 5a', n'ayant aucune contribution à la liaison.

La population de recouvrement totale pour l'orbitale 5a' peut être divisée en une contribution positive provenant du recouvrement de $1s_H$ et de l'orbitale 3s de Rydberg, et une contribution négative du recouvrement de $1s_H$ et de l'hybride 2s-2p.(ψ).

Le résultat du calcul, indiqué dans le tableau 7 est que l'orbitale 5a' est non liante à l'équilibre et à très grande distance OH, et anti liante à la distance 2.41 u.a où se localise la barrière.

La figure 15 rappelle la forme des fonctions 2s 3s et 2p de l'oxygène.

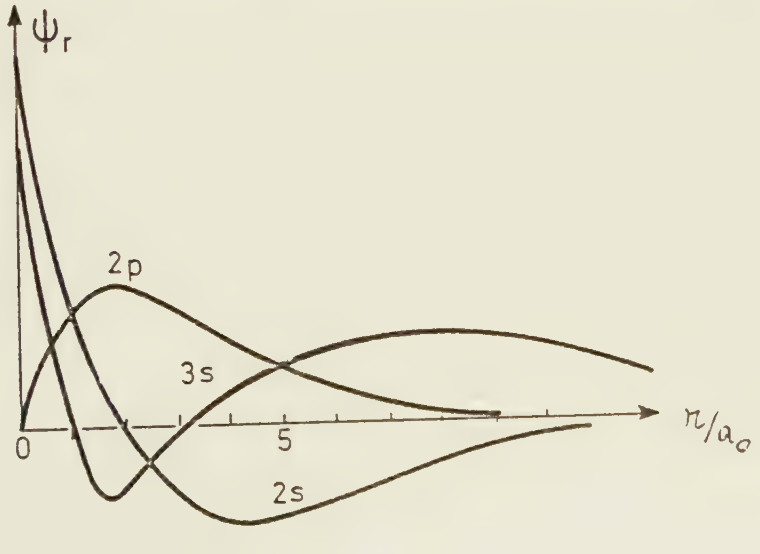


Fig. 15 : Forme des fonctions radiales 2s,2p et 3s de l'oxygène.

A l'équilibre, l'orbitale de Rydberg 3s diffuse a très peu de recouvrement avec $1s_H$ et chacun des termes de la somme $c_i c_j S_{ij}$ est très faible.

Lorsque la liaison s'allonge, la proportion de 2p dans l'hybride s'accroit, et atteint un maximum à l'endroit de la barrière. La contribution négative à la population de recouvrement se trouve fortement prédominante, d'autant plus que le caractère 3s diminue dans l'orbitale 5a'. La population négative atteint son maximum dans la région de la barrière et l'orbitale 5a' est anti liante (-0.214). C'est aussi à cette distance de OH, que l'orbitale $1s_H$ commence à atteindre l'orbitale diffuse 3s et la traverser (2.4 u.a + $r_{1s_H} \sim r_{3s_O}$).

L'analyse de la population atomique nette montre que lors du passage de l'hydrogène, l'orbitale 3s de l'oxygène (primitivement chargé 0.9 e^-) cède 0.5e^- à l'orbitale $1s_H$ (primitivement chargée 0.5e^-). Les deux populations passent, au contact des orbitales, par une valeur égale. Pour des distances OH plus grandes, les caractères 3s et hybride de l'orbitale 5a' disparaissent, annulant l'effet de recouvrement. L'orbitale est alors 1s de l'hydrogène et non liante.

Mulliken a trouvé dans un travail fait simultanément au notre, que l'état $^3\Sigma^+$ de BH est un état de Rydberg stable aux distances internucléaires faibles, et devient un état répulsif aux grandes distances avec une barrière de potentiel, dans la région intermédiaire. L'orbitale occupée la plus haute, 4σ, est transformée de Rydberg 3s du Bore en orbitale anti liante formée de l'hybride 2s-2p et de l'orbitale $1s_H$.

Tableau 7. Coefficients LCAO et population de recouvrement de l'orbitale occupée la plus haute (5a') dans l'état excité $^3A'$; angle de liaison = 150°.

fonction de base[a)]	1.81 u.a.	distance O.H. 2.41 u.a	3.61 u.a.
Oxygène			
S_1	0.0043	0.0047	0.0023
S_2	- 0.5183	- 0.5822	- 0.2643
S_3	0.0890	0.0951	0.0469
3s	0.880	0.2744	0.0220
$2p_y$	0.0	0.3123	0.2644
$2p_z$	- 0.1016	- 0.1848	- 0.1348
Hydrogène			
S'	0.0158	0.0573	0.0722
S''	0.1272	0.3309	0.4024
S'''	0.1646	0.6472	0.6445
Population de recouvrement[b]	- 0.023	- 0.214	- 0.054

[a]Les fonctions de base $S_1S_2S_3$ sont les groupes 1, 2, 3 de Whitten. Les fonctions de base S', S'', et S''' sont les fonctions de base avec les exposants 4.24, 0.658 et 0.148 respectivement.

[b]La population de recouvrement = $2 \sum_{i<j} c_i c_j S_{ij}$ où c_i, c_j sont les coefficients des 2 fonctions de base i, j dans l'orbitale 5a' et S_{ij} l'intégrale de recouvrement entre ces 2 fonctions de base. La somme n'inclut pas les produits pour lesquels i et j sont tous les deux centrés sur le même atome d'hydrogène.

III.5. ETUDE DE L'INSERTION DE $O(^1D)$ et de $O(^3P)$ DANS H_2, POUR FORMER LES ETATS $\tilde{X}^1A_1$, $^3B_1$, $\tilde{A}^1B_1$ ET $\tilde{B}^1A_1$ DE H_2O.

- La corrélation de H_2O et des produits $O + H_2$.

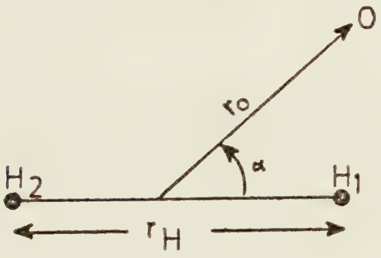
Les corrélations des différents états ont été précisées précédemment (Chap. II) :

I $\quad O(^3P) + H_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow H_2O\ (^3B_1)$

II $\quad O(^1D) + F2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow H_2O\ (\tilde{X}^1A_1)$

III $\quad O(^1D) + H_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow H_2O\ (\tilde{A}^1B_1)$

Certaines portions caractéristiques (chemins de réaction) des surfaces de potentiel des premiers états excités singulet et triplet obtenues par les calculs, permettent de discuter de l'insertion et de l'abstraction de l'atome d'oxygène. Les surfaces seront décrites en termes de trois coordonnées internes indépendantes : r_o, r_H et α comme indiqué sur le shéma ci-dessous.



α étant fixé à 90°, la molécule garde la symétrie C_{2V} pour laquelle sont écrits les trois shémas de réaction I, II, III. Pour des valeurs fixées de r_o, la distance r_H entre les hydrogènes peut être variée jusqu'à obtenir le minimum d'énergie correspondant. On décrit ainsi le "chemin d'énergie minimum" sur une surface restreinte à la symétrie C_{2V}.

L'addition de l'oxygène peut s'effectuer en ligne avec la molécule d'hydrogène pour $\alpha = 0°$. Les schémas de corrélations sont alors :

IV $\quad O(^3P) + H_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow OH\ H\ (^3\Pi) \rightarrow OH\ (^2\Pi) + H(^2S)$

V $\quad O(^1D) + H_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow OH\ H\ (^1\Pi) \rightarrow OH\ (^2\Pi) + H(^2S)$

L'addition de O pour des α intermédiaires répond au schéma :

VI $\quad O(^1D) + H_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow HOH\ (^1A') \rightarrow OH\ (^2\Pi) + H(^2S)$

Certains chemins de réaction font partie de la même surface comme par exemple, les chemins III, V et VI.

III.5.1. FORMATION DES ETATS $\tilde{X}^1A_1$, $^3B_1$ et $\tilde{A}^1B_1$.

L'étude théorique en a été faite par Bader et Gangi (11-12), ainsi que par nous (23) pour le seul état $\tilde{A}^1B_1$; elle illustre bien ce que les calculs ab initio apportent à la connaissance de l'insertion ou de l'abstraction d'un atome dans un radical ou une molécule.

Bader et coll. ont utilisé la méthode RHF et une interaction de configurations contenant juste celles nécessaires à la corrélation exacte des états. La base est une base étendue de gaussiennes contractées augmentée d'une fonction diffuse sur l'oxygène pour représenter l'orbitale 3s de Rydberg. La figure 16 présente les chemins d'énergie minimum lorsque α vaut 90°. Les nombres entre parenthèses sont les valeurs correspondantes de r_H.

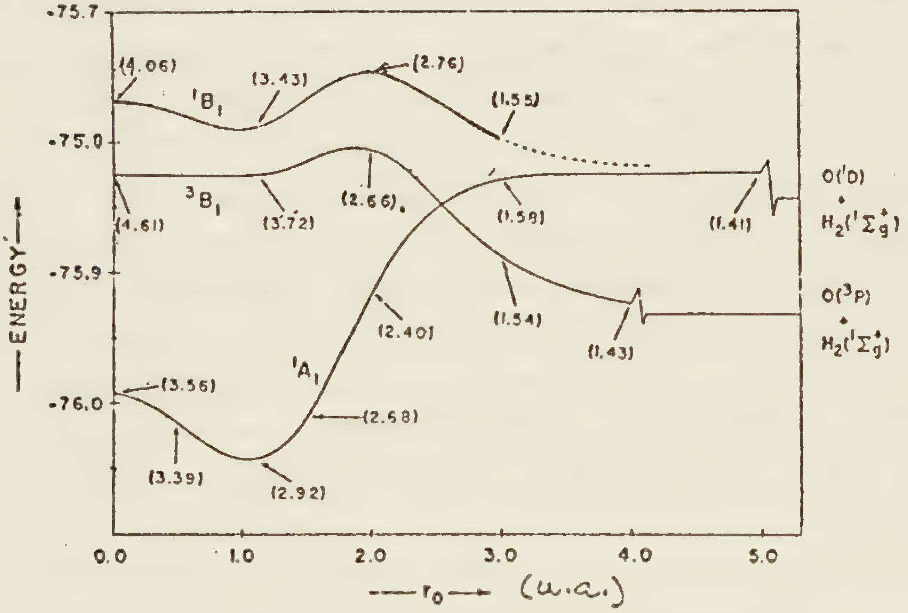


Fig. 16 : Chemins d'énergie minimum pour les réactions d'insertion symétrique de O dans H_2 pour former des états $^1A_1$, $^3B_1$ et $^1B_1$ de H_2O ; les valeurs entre parenthèses indiquent la distance internucléaire H.H.

L'énergie de l'état $\tilde{X}^1A_1$ diminue jusqu'à un minimum assez plat correspondant à une géométrie d'équilibre de 1.8078 Å pour OH et 111°42' pour l'angle HOH (géométrie expérimentale 1.8089 pour OH et 104°31' pour HOH), puis remonte pour des valeurs de $r_o < 2.0$ u.a. La courbure de la surface $\frac{d^2E}{dr_H^2}$ décroit de $r_o = \infty$ à $r_o = 2.0$u.a puis croit jusqu'à $r_o = o$; elle reste toujours positive indiquant que l'état est stable par rapport au mouvement symétrique H - H pour chaque distance r_o. L'étude en fonction de α montre que le chemin d'insertion le plus favorable de $O(^1D)$ est d'abord perpendiculaire à la liaison H - H. Pour $1.80 < r_o < 3.0$ u.a, les valeurs favorables de l'angle α décroissent jusqu'à 70° pour $r_o = 2.0$u.a puis croissent de nouveau jusqu'à 90° ; les sections de potentiel décrites en fonction de α présentant un double minimum. En tous points du chemin d'énergie minimum, il existe une barrière qui proscrit la géométrie linéaire. La chimie contenue dans ces résultats, semble pouvoir se résumer en disant que le singulet $O(^1D)$ s'insère dans la liaison H-H par prédilection et s'en abstrait par hasard.

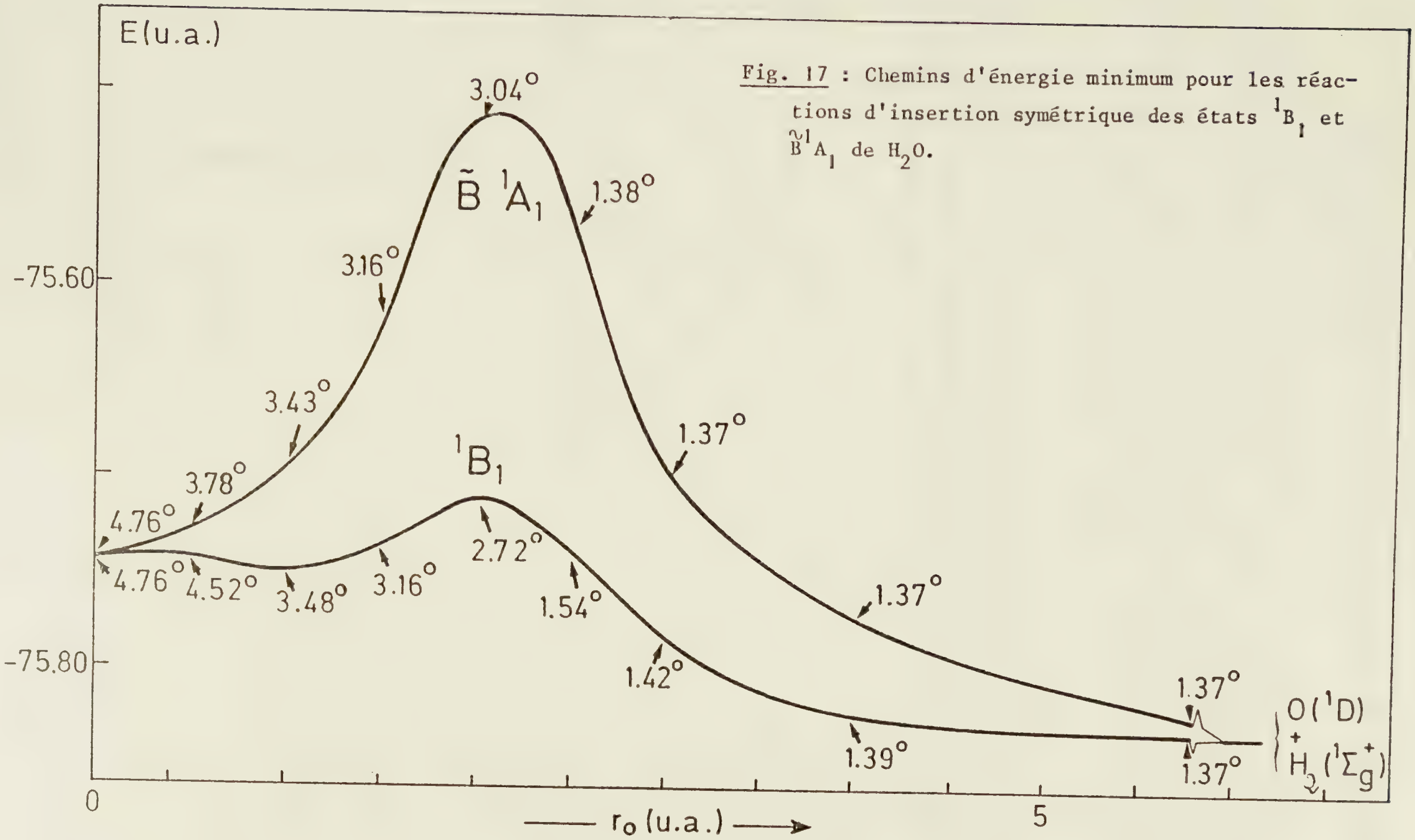
Le chemin d'énergie minimum de l'état $^3B_1$ à α = 90°, présente une barrière pour $r_o \sim 2.0$u.a. et un minimum d'énergie dans la conformation linéaire. La valeur de $\frac{d^2E}{dr_H^2}$ est partout décroissante de $r_o = \infty$ à $r_o = o$ mais reste toujours positive indiquant, comme dans l'état $\tilde{X}^1A_1$, une stabilité par rapport au déplacement symétrique des noyaux. On voit que les valeurs de r_H indiquées entre parenthèses sont plus grandes pour le triplet que celles correspondantes aux mêmes valeurs de r_o pour le singulet : dans le triplet de l'eau, l'insertion symétrique de l'oxygène dans son état triplet, force les hydrogènes à s'écarter et conduit à la formation d'un intermédiaire au caractère liant faible. L'étude en fonction de α montre que pour $r_o < 3.0$u.a., la surface devient complètement instable par rapport au mouvement dissymétrique. Le minimum sur la figure d'insertion symétrique pour $r_o = 0.0$ ne représente pas un minimum absolu mais plutôt un point selle de la surface multidimensionnelle. En fait, tous les points considérés sur la surface du triplet sont reliés soit à $H_2(^1\Sigma_g^+) + O(^3P)$ soit à $H(^2S) + OH(^2\Pi)$ par des chemins descendants.

Le chemin symétrique est le plus favorable pour le départ de $O(^3P)$. On a pu dire que le triplet $O(^3P)$ s'abstrait de H-H par nécessité.

La surface de potentiel de l'état $\tilde{A}\ ^1B_1$ est dégénérée avec celle de l'état $^1A_1$ à $r_o = \infty$ et s'en sépare fortement à partir de $r_o < 3.0$ u.a. Les états $^1B_1$ et $^3B_1$ atteignent un maximum dans la même région. La barrière à l'insertion de $O(^1D)$ le long du chemin d'énergie minimum pour l'état $^1B_1$ est de 61 kcal /mole. Quand r_o décroit, la courbe atteint un minimum pour le même r_o que le fondamental et ensuite un second maximum à $r_o = 0.0$. Ceci produit une barrière pour atteindre la linéarité de 12 k cal/mole à comparer aux 33 k cal/mole dans le fondamental. On rappelle que les résultats de Miller et coll. (13) indiquent qu'à 105°, l'état $^1B_1$ est instable par rapport au mouvement dissymétrique. Ainsi le minimum qui apparaît dans la fig. 16 pour cet état est aussi un point selle et non pas un vrai minimum. Si les réactants $O(^1D) + H_2(^1\Sigma_g^+)$ ont assez d'énergie pour franchir la barrière à $r_o = 2.0$.u.a., la dissociation en $OH(^2\Pi) + H(^2S)$ est probable. La courbure $\frac{d^2E}{dr_{H^2}}$ est la même pour les trois états à $r_o = \infty$ et correspond à la constante de force de H_2 (0.399u.a.). C'est l'état $\tilde{X}^1A_1$ qui a la plus grande stabilité par rapport au mouvement symétrique des noyaux tandis que l'état $^3B_1$ a la plus faible courbure. On voit que dans la conformation linéaire, les hydrogènes sont les plus écartés dans le triplet et les moins écartés dans le fondamental qui présente en même temps en ce point la plus haute barrière.

Nos résultats pour l'état $^1B_1$.

En gardant la même base et le même C.I. que pour l'étude de la dissociation en OH +H, on a pour chaque distance de r_o, minimisé l'énergie de l'état $\tilde{A}^1B_1$ en fonction de r_H. Ces calculs ont été menés à bien indépendamment des travaux de Bader et Gangi. La figure 17 nous montre que la forme du chemin d'énergie minimum dans l'état $\tilde{A}^1B_1$ est essentiellement la même que celle trouvée par ces auteurs. La barrière à l'insertion de $O(^1D)$ est légèrement plus haute ($\sim$ 75 k cal/ mole). Dans la configuration linéaire, la valeur trouvée de 4.76 u.a. pour l'écart des hydrogènes se rapproche plus de la valeur trouvée par B. et G. pour le $^3B_1$ que de celle trouvée pour l'état $^1B_1$ au même point. Les tableaux donnant les énergies des chemins de réaction rapportés dans la figure 17 se trouvent dans l'article correspondant, en fin de thèse.



<u>Fig. 17</u> : Chemins d'énergie minimum pour les réactions d'insertion symétrique des états $^1B_1$ et $\tilde{B}\,^1A_1$ de H_2O.

III.5.2. Etude de l'insertion symétrique de $O(^1D)$ dans H_2, pour former l'état $\tilde{B}^1A_1$.

Les surfaces $\tilde{B}^1A_1$ et $\tilde{A}^1B_1$ sont dégénérées à $r_o = \infty$ (fig. 17). Les chemins d'énergie minimum s'écartent pour $r_o < 3.0$.u.a. L'état $^1A_1$ atteint un maximum aux environs de $r. \simeq 2.o$.u.a comme les états $^1B_1$ et $^3B_1$. Ce maximum très élevé présente une barrière de 200 k cal/mole (.317 u.a) à l'insertion de $O(^1D)$ le long du chemin $^1A_1$. Au delà de ce maximum, la surface $^1A_1$ décroît jusqu'à $r_o = o$. L'état est alors de nouveau dégénéré avec l'état $^1B_1$.

Les valeurs de r_H montrent que la molécule H_2 n'est pas perturbée par l'approche de l'oxygène jusqu'à la valeur de r_o correspondant au maximum. Les hydrogènes s'écartent alors très brusquement et adoptent un comportement semblable à celui qu'ils ont dans l'état $^1B_1$ pour les mêmes valeurs de r_o (fig. 18).

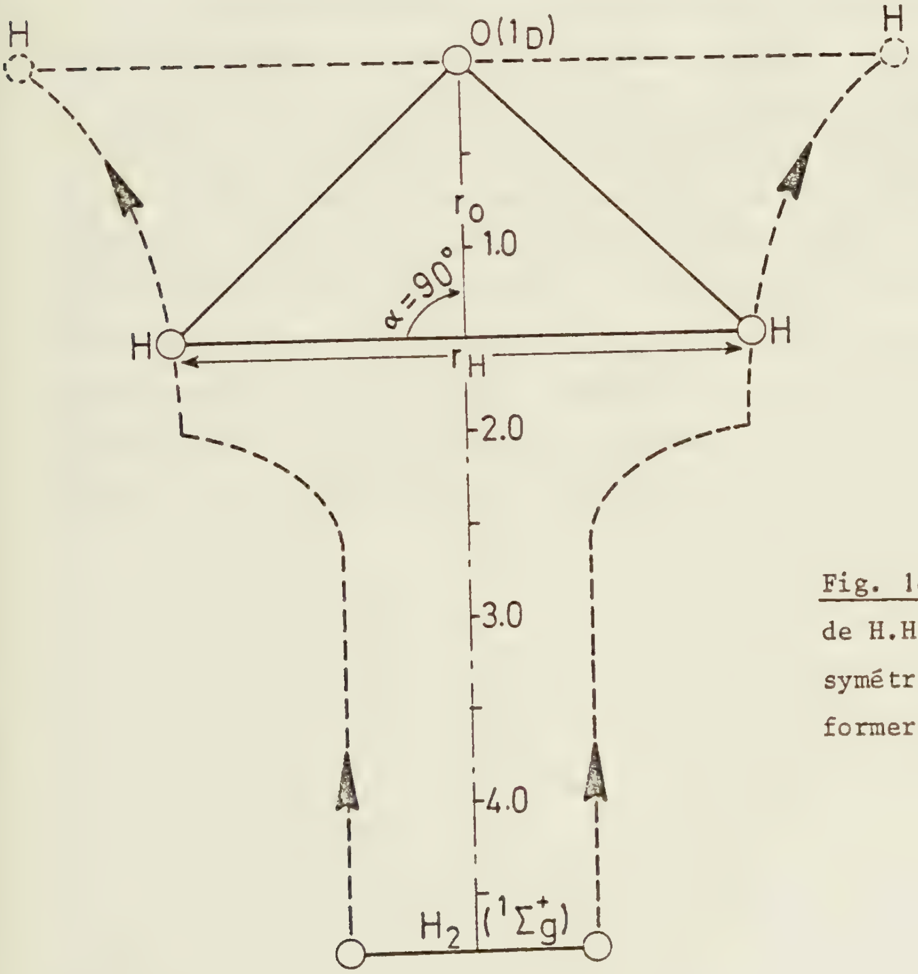


Fig. 18 : Trajet des atomes de H.H. dans l'insertion symétrique $O(^1D)+H_2(^1\Sigma_g^+)$ pour former l'état $\tilde{B}^1A_1$ de H_2O.

III. 5.3. Configurations et orbitales moléculaires.

Etat $\tilde{A}^1B_1$.

Les coefficients LCAO pour l'orbitale $4a_1$ semblent indiquer que, comme pour la dissociation dissymétrique, la barrière de potentiel est reliée au changement de caractère de l'orbitale $4a_1$. D'orbitale Rydberg à l'équilibre, elle devient à r_o = 2.0.u.a., une orbitale fortement antiliante, combinaison de type ψ - $(1s_H + 1s_H)$ où ψ est une hybride positive 2pz - 2s.

Selon la corrélation diabatique, les orbitales $1b_1$, $3a_1$, $1b_2$ tendent vers les orbitales 2p de l'oxygène, l'orbitale $4a_1$ essentiellement Rydberg vers 3s de l'oxygène, et l'orbitale anti-liante supérieure de symétrie a_1 (σ^*) tend vers 1σ de la molécule d'hydrogène.

La corrélation adiabatique exige deux croisements évités d'orbitales moléculaires de même symétrie a_1. Le premier, comme dans le cas de la dissociation en OH + H, est celui entre l'orbitale σ^* fortement descendante et l'orbitale 3s. Le deuxième est entre l'orbitale σ^* descendante et l'orbitale $3a_1$ de même symétrie (fig. 19). Le résultat est en accord avec la remarque de Bader et Gangi : à courtes distance r_o, l'orbitale b_2 se trouve au-dessous de l'orbitale $3a_1$; par contre, à grandes distance r_o, l'orbitale $3a_1$ qui corrèle avec 1σ de H_2 se trouve au-dessous de l'orbitale $1b_2$ qui corrèle avec 2p de l'oxygène. La barrière qui apparaît dans la figure 17 est donc, comme dans le cas de la dissociation dissymétrique, la traduction du croisement évité entre les deux orbitales moléculaires de type Rydberg 3s d'une part, et hybride anti-liante d'autre part.

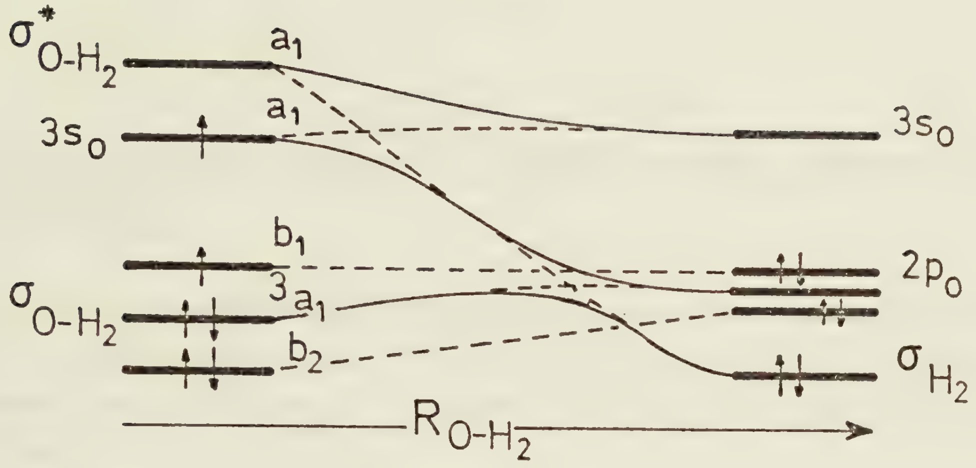


Fig. 19 : Corrélation des orbitales.

Etat $\tilde{B}^1A_1$.

La barrière très élevée dans cet état est dûe à un changement complet de configurations : la configuration étudiée $...(3a_1)^1(1b_1)^2(4a_1)^1(^1A_1)$ qui tend vers des fragments énergétiquement élevés, est remplacée, sur la surface adiabatique, pour r_o > 2.o.u.a., par la configuration suivante :

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^o(3a_1)^2(^1b_1)^2(4a_1)^2 \quad ^1A_1$$

Pour obtenir une forme exacte du chemin d'énergie minimum, le calcul SCF dans cette configuration, a été entrepris pour les valeurs de r_o où elle est dominante. L'énergie est ainsi plus basse que lors du calcul SCF dans la première configuration. Pour r_o > 5 u.a., on retrouve avec une bonne précision (voir fig.17) la dégénérescence des énergies des deux états $\tilde{B}^1A_1$ et $\tilde{A}^1B_1$ prévue puisque ces deux états corrèlent avec les mêmes fragments $O(^1D) + H_2(^1\Sigma_g^+)$.

III.6. ETUDE COMPLETE DE LA SURFACE DE L'ETAT $\tilde{B}^1A_1$, DANS LA DIRECTION DE DISSOCIATION OH + H.

Cette étude n'est aussi détaillée que parce qu'il sera utile d'avoir une grille de potentiel serrée, pour l'étude dynamique. Elle apporte toutefois des renseignements importants sur le deuxième vibrateur OH qui était bloqué lors du précédent calcul.

III.6.1. Méthode de calcul.

On a utilisé le programme GAUSS 70 écrit par Hehre et décrit au paragraphe III.1. Les configurations sont choisies pour le calcul C.I., selon les mêmes critères que pour le calcul entrepris avec le programme de Fink.

La surface a été partagée en deux parties distinctes.

Dans la première partie, les deux liaisons OH sont variées de 0.85 Å à 1.40 Å, avec un pas de 0.05 Å et l'angle de liaison de 80° à 180° avec un pas de 10°. D'où, au total environ 1300 points. Pour les valeurs de OH_1, entre 1.40 et 2.60 Å (pas de 0.10 Å), le deuxième vibrateur OH_2 est ajusté à une fonction de Morse. L'élongation correspondant au minimum d'énergie, Re, est déterminée paraboliquement en s'appuyant sur les trois points OH_2 = 0.95 ; 1.00 ; et 1.05 Å. Le potentiel correspondant V(Re) est aussi calculé. Dans la fonction :

$$V(R) - V(Re) = De \left[1 - e^{-\beta(R - Re)}\right]^2$$

les paramètres β et D_e sont déterminés au moyen de calculs ab initio du potentiel pour OH_2 = 0.90 et 1.15 Å, aux différents OH_1 et $\widehat{HOH}$.

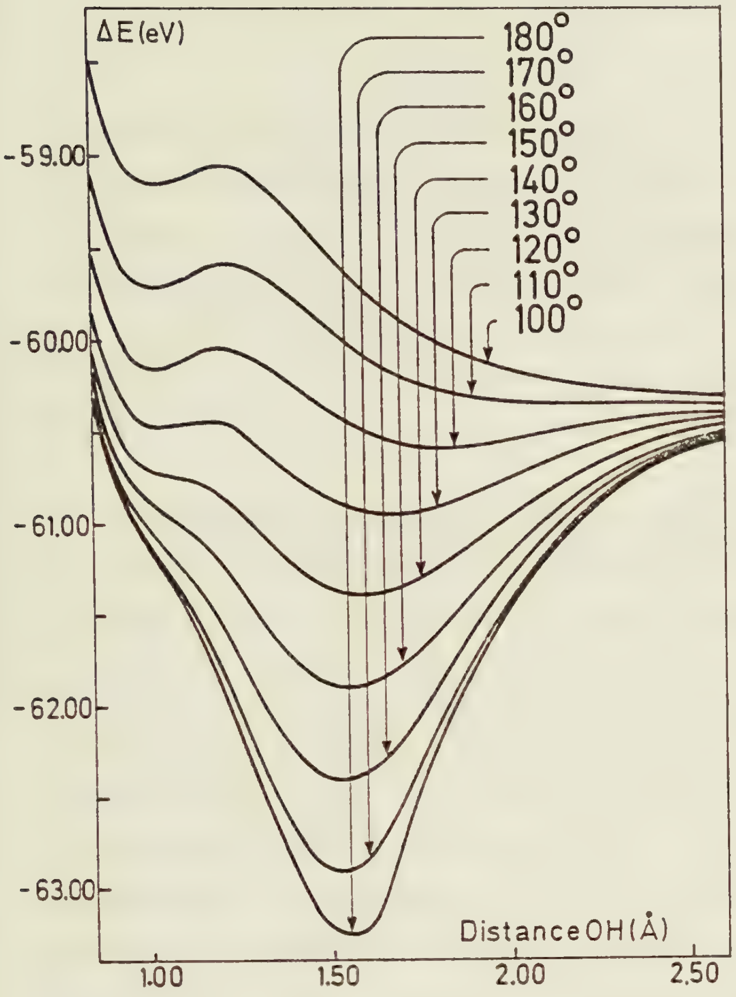


Fig. 20 ;

Sections de potentiel de la surface de l'état $\tilde{B}^1A_1$ de H_2O, pour la dissociation en OH + H (programme Gauss. 70).

III.6.2. Résultats.

Dans la figure 20, les différentes sections de potentiel, sont représentées pour les valeurs de $H\hat{O}H$ entre 100° et 180° et pour une distance OH_2 égale à 0.9578 Å. La distance OH_1 varie de 0.90 à 2.60 Å. La surface de la figure 20 est comparable à celle de la figure 12 calculée par le programme de Fink. La diminution de l'énergie avec l'ouverture de l'angle est de 0.95 eV entre 120° et 180° par le programme de FINK et de 0.96 eV par le programme de Hehre.
L'écart entre les sections pour les angles 120° et 180°, à $OH_1 \sim 1.60$ Å (point énergétiquement le plus bas), caractérise la profondeur de l'intersection conique. Cet écart vaut 2.91 eV par le programme de FINK et 2.8 eV par celui de Hehre. Dans le premier calcul, l'énergie calculée à 105° est 0.84 eV au-dessus de l'énergie calculée de dissociation (-75.666 u.a. par rapport à - 75.697 u.a). Dans le deuxième, la différence correspondante est de 1.15 eV (-59.35 eV à 105° par

rapport à -60.50 eV). Ainsi la forme des surfaces est la même, quelque soit le programme utilisé, sauf à grande distance OH, où elle est plus distordue par le programme de Hehre. L'énergie des fragments $OH(^2\Sigma) + H(^2S)$ est de ∿ 9.19 eV expérimentalement et le maximum d'absorption vers l'état $\tilde{B}^1A_1$ est à ∿ 9.75 eV. L'énergie de corrélation est plus grande à l'équilibre que dans les produits de dissociation ; ceci explique, compte tenu du caractère limité du calcul C.I., l'écart entre les calculs et l'expérience.

Dans la première partie de la surface, pour des angles supérieurs à 130°, les sections correspondant à l'étirement de la liaison OH_1, OH_2 étant bloqué, décroissent en énergie en fonction de l'ouverture de l'angle et ce, jusqu'au fond du cône. Les deux liaisons jouant des rôles indiscernables, on doit s'attendre à ce que le deuxième vibrateur OH soit lui aussi dissociatif aux grands angles. Nous avons dessiné dans l'espace des "rubans" de surface pour les angles caractéristiques suivants, 120°, 150° et 180° (voir figure 21), l'une des liaisons OH_1 s'étirant jusqu'à la dissociation, et le deuxième oscillateur OH_2 étant représenté dans sa variation de 0.90 à 110 Å. On voit que pour 120°, la petite barrière à l'étirement de la liaison OH_1 confère à la section correspondante un aspect de légère stabilité ; de façon analogue, le deuxième oscillateur OH_2 est partout stable comme le démontre la forme en gouttière du ruban. Pour les angles 150° et 180°, la surface est dissociative suivant les deux élongations, le ruban n'a plus la forme d'une gouttière mais est incliné (sans minimum) dans toute sa descente vers l'intersection conique. Le caractère dissociatif du deuxième oscillateur OH_2 est d'autant plus marqué que l'angle est plus grand. Il apparait, et ceci est important, qu'après absorption du photon et ouverture de l'angle, le stretching est fortement excité en plus du bending, et ce d'autant plus que l'angle est plus grand. Dans l'article, où est présentée la surface à OH_2 bloquée (23), nous reprenions l'argument de Carrington et considérions comme négligeable, la vibration du fragment OH dans H_2O : l'argumentation était que la liaison OH dans H_2 à l'équilibre et le fragment OH dans $^2\Sigma^+$, ont des longueurs voisines, et qu'il apparait peu de vibration dans le radical $OH(^2\Sigma^+)$ final. Ceci s'avère donc être faux. Il peut, au contraire, se produire un fort couplage entre les différentes vibrations.

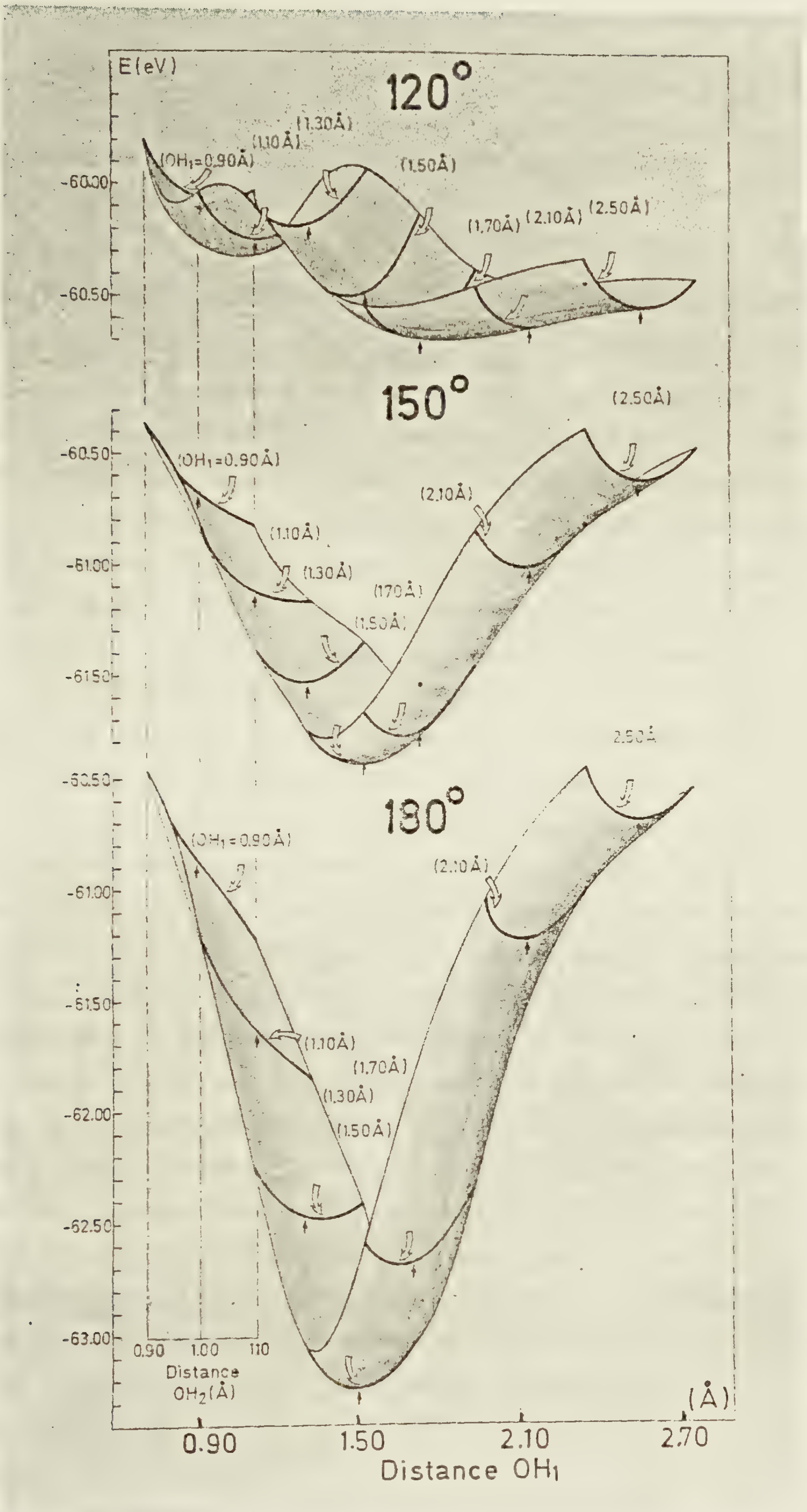


Fig. 21 : Portions de la surface de l'état $\tilde{B}^1A_1$ pour la dissociation en OH_2+H_1 pour les valeurs 120°, 150°, et 180° de l'angle $H_1\hat{O}H_2$. Le vibrateur OH_2 est représenté dans l'espace.

Après l'intersection conique, le deuxième vibrateur OH_2 est stable jusqu'à la dissociation.

Deuxième partie de la surface et paramètres de la fonction Morse.

La précision des énergies calculées par méthode ab initio est limitée par le test de convergence choisi. Le nombre de points à calculer étant très grand, le nombre d'itérations a été limité en général à 20. Plusieurs points sont calculés en séquence, la fonction d'onde de l'un, servant de point de départ au calcul de la fonction d'onde du point suivant. L'incertitude sur la valeur calculée de β est de 0.06 $\mathring{A}^{-1}$ (∿ 3%). Pour parvenir à des valeurs de β cohérentes dans leurs variations, nous avons lissé les courbes graphiquement à angle bloqué. Nous les avons ensuite lissé dans l'autre dimension, c'est-à-dire en fonction de $H\hat{O}H$ à OH_1 bloqué. Ce deuxième lissage conduit à de notables corrections (14% au maximum) dans une très petite région (130 - 140° ; 1.60 - 1.70 Å) et à de très faibles corrections partout ailleurs (les corrections apportées à β et, en conséquence, à De, constituant une harmonisation par rapport au reste de la surface. Nous avons analysé avec soin la fonction d'onde dans la région des corrections notables ainsi que le résultat du C.I. : il n'apparait aucun changement brusque de caractère de la fonction d'onde dans cette région, comme constituerait par exemple, un changement de configuration dominante après C.I. Par développement limité de la fonction de Morse, les paramètres β et De interviennent par le produit de β^2 dans la constante de force ; les corrections séparées apportées à β et De par lissage, aboutissent à une valeur de De β^2 inchangée. Les variations de Re, β et De sont représentées respectivement sur les figures 22, 23, et 24. D'après ces variations, il semble apparaître que, dans la région OH_1 ∿ 1.50 Å , le modèle de Morse est mal adapté ou utilisé trop tôt. Les valeurs de Re ayant été déterminées paraboliquement, ce paramètre n'est en aucun cas rattachable aux paramètres β d'excentricité et De d'énergie de dissociation.

On remarque que le maximum présenté par β apparait pour la valeur de OH_1 correspondant à l'intersection conique ; dans le fond du cône, la courbe de potentiel du deuxième vibrateur OH_2 est dure autour de Re et sa forme s'évase de nouveau vers la dissociation comme le montrent les pentes douces des variations de β vers la valeur asymptotique. Il serait toutefois imprudent de tirer hativement des conclusions sur la variation de fréquence du vibrateur OH_2. Dans la fré-

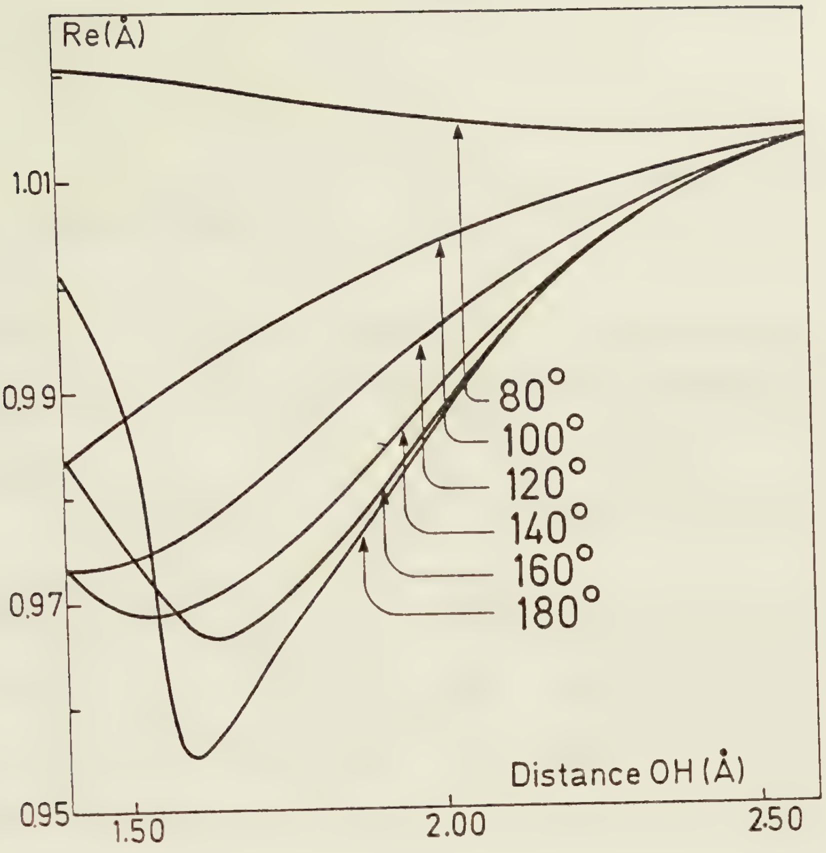


Fig. 22 : Variation de l'élongation d'énergie minimum R_e de l'oscillateur OH, en fonction de l'angle $\widehat{HOH}$ et de l'étirement de la seconde liaison, pour la dissociation en OH + H.

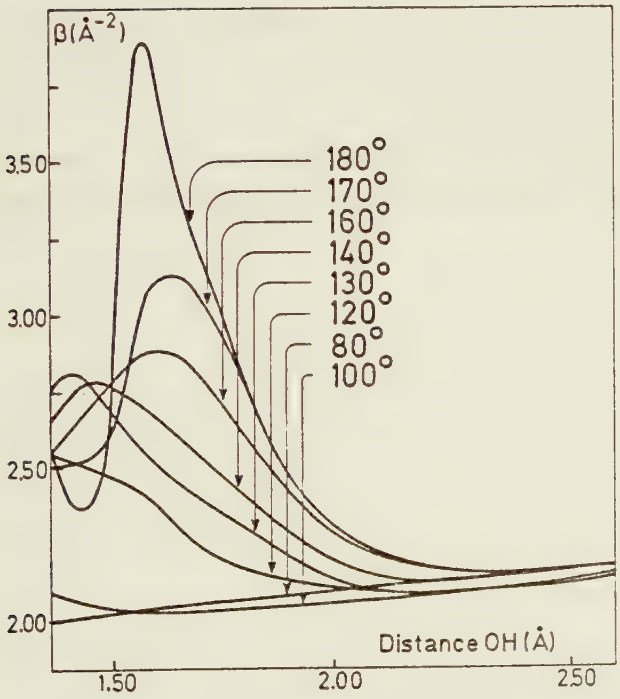


Fig. 23 : Variations du paramètre β de la fonction de Morse.

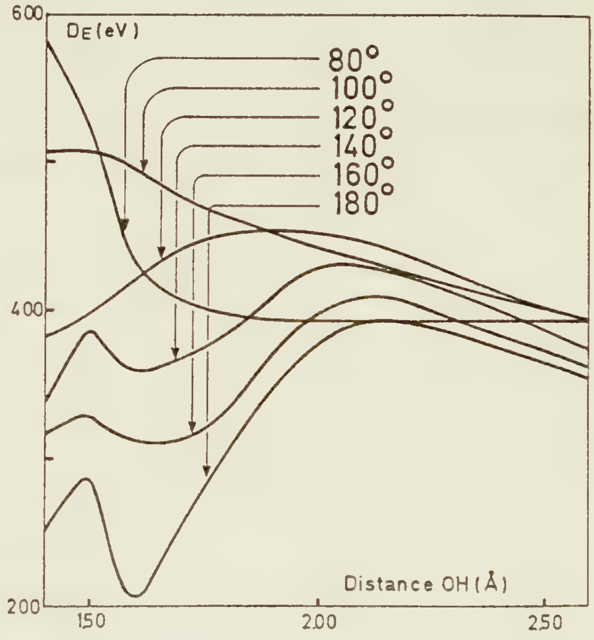
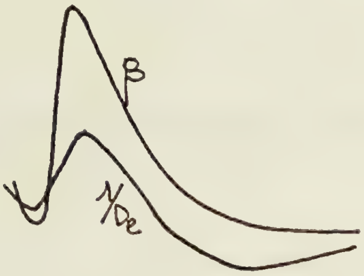


Fig. 24 : Variations du paramètre D_e de la fonction de Morse.

quence intervient le facteur $(De\ \beta^2)^{1/2}$.



Comme indiqué schématiquement ci-contre, β et 1/De ont des variations analogues. En conséquence, il est utile d'étudier les variations de fréquences en elles-mêmes. Ceci est l'objet du tableau suivant :

180°	OH_1 →	1.40	1.50	1.60	1.70	1.80	1.90	2.0	2.10	2.20	2.60
	De	2.50	2.85	2.08	2.56	3.01	3.46	3.76	3.92	3.85	3.54
	β	2.61	2.41	3.89	3.26	2.84	2.53	2.34	2.23	2.17	2.19
	$De\ \beta^2$ en $(eV.\mathring{A}^{-2})$	17.08	16.55	31.55	27.24	24.28	22.13	20.62	19.49	18.14	16.97
	$\frac{\Delta\nu}{\nu}$		1.3%	43%	30%	21%	15%	10%	7%	3.2%	0.2%

La forme de la surface aux environs de la géométrie d'équilibre contraint la molécule à s'ouvrir et à atteindre rapidement des angles proches de 180°. Dans cette zone, la constante de force du deuxième oscillateur OH est négative et la forme du potentiel dissociative. Au sommet de l'intersection conique, la constante augmente brusquement, la fréquence du vibrateur OH augmente de 43% par rapport à sa valeur dans le radical séparé. Elle décroit ensuite continuement jusqu'à la valeur finale. Les variations importantes de la fréquence indiquent que cet oscillateur est fortement couplé pendant toute la dissociation au mouvement de l'hydrogène qui se dissocie.

III.7. INTERPRETATION DES DONNEES PHOTOCHIMIQUES PAR L'ETUDE DES SURFACES DE POTENTIEL.

Dans le cas présent, la photochimie consiste en l'étude des processus de dissociation (conditions d'apparition des fragments, et rendements). Les expériences actuelles permettent dans certains cas, la mesure de l'énergie interne des fragments et l'établissement de bilans d'énergie. L'information concernant les états excités de la molécule parente ainsi acquise, précieuse lorsque ces états sont dissociatifs et que l'absorption ne les révèle pas, est confrontée de façon directe aux résultats des calculs de surface de potentiel.

Dans la première région spectrale UV de H_2O, les deux processus de photodissociation directe qui apparaissent sont :

(I) $H_2O(\tilde{A}^1B_1) \rightarrow OH\ (^2\Pi) + H(^2S)$

(II) $H_2O(\tilde{A}^1B_1) \rightarrow O(^1D) + H_2(^1\Sigma_g^+)$

Les seuils d'énergie sont 5.11 eV et 6.98 eV respectivement.

Dans la photolyse flash de la vapeur d'eau, à des longueurs d'onde comprise entre 190 mm et 150 nm, Black et Porter (24) ont conclu que le Processus I représente au moins 30% des processus primaires. De plus, Masanet et Vermeil (25) n'ont pu détecter à 1470 Å (8.5 eV) de l'hydrogène moléculaire produit par le processus II.

Cependant, Steif (26), à la même longueur d'onde, à conclu que le processus II compte pour 6% des processus primaires.

Welge et Stuhl (27), combinant la photolyse-flash et la spectroscopie cinétique des fragments ont conclu que la population des états rotationnels et vibrationnels de $OH(^2\Pi)$ formés immédiatement après la photolyse, correspond à une distribution à température ambiante.

La surface de potentiel de l'état $\tilde{A}^1B_1$ conduisant aux produits $OH(^2\Pi)$ + $H(^2S)$ est répulsive. Par contre, dans le même état, le chemin d'énergie minimum conduisant à $O(^1D) + H_2(^1\Sigma_g^+)$ présente une barrière d'énergie potentielle d'environ 1 eV par rapport au point d'aboutissement sur la surface de la transition verticale, (Bader et Gangi et nos travaux). La présence de cette barrière permet d'expliquer qu'aucune dissociation dans les produits $O(^1D) + H_2(^1\Sigma_g^+)$ ne soit observée jusqu'à des énergies d'environ 8.5 eV. A cette énergie limite, il y a apparemment assez d'énergie pour surmonter la barrière, mais la dissociation qui ne nécessite pas d'énergie d'activation sera bien sûr toujours favorisée.
En résumé, l'absorption dans le continuum de l'état $\tilde{A}^1B_1$ entre 6.7 et 8.6 eV produit essentiellement $OH(^2\Pi) + H(^2S)$, presque toute l'énergie en excès étant transférée dans l'énergie de translation des fragments.

Une remarque peut être faite concernant la photodissociation par les triplets.

L'état $^3B_1$ calculé aux environs de 7 eV conduit à la dissociation en $O(^3P) + H_2(^1\Sigma_g^+)$ ($\simeq$ 5 eV). L'absence de H_2 comme produit à des longueurs d'onde qui permettent pourtant l'excitation du triplet mais pas celle de singulet, met en évidence la faiblesse des processus de dissociation par le triplet. Dans la deuxième région spectrale UV de H_2O, les processus de photodissociation possibles sont :

(III) $H_2O^* \rightarrow OH(^2\Sigma^+) + H(^2S)$
(IV) $H_2O^* \rightarrow O(^1D) + H_2(^1\Sigma_g^+)$
(V) $H_2O^* \rightarrow 2H(^2S) + O(^3P)$

Les seuils d'énergies sont 9.19 eV et 9.5 eV pour les processus III et V respectivement. Mc Nesby et coll. (28) montrent que le processus primaire (III) est trois fois plus probable que le processus (IV). Mais si deux états sont en cause dans la formation de $OH(^2\Sigma^+)$, les produits H et H_2 proviennent de la décomposition globale des 2 états et le rapport $\frac{H}{H_2}$ mesuré par Mc Nesby ne constitue pas une indication claire des probabilités rélatives des deux processus .

Cependant, la très haute barrière de potentiel (5eV) sur le chemin d'énergie minimum que révèle notre calcul interdit la dissociation de l'état $\tilde{B}^1A_1$ en les fragments $O(^1D) + H_2(^1\Sigma_g^+)$ et le faible pourcentage de H_2 produit même à des énergies de 10 eV, provient probablement de la dissociation de l'état $\tilde{A}^1B_1$ inférieur.

Masanet et Vermeil étudient la variation en fonction de la pression du rendement de la photodissociation. Le rendement de H_2, à 1236 Å (10 eV) décroit rapidement avec l'augmentation de la pression ; cependant, même à de très faibles pressions, la dissociation en OH + H prédomine. L'augmentation de pression augmente la probabilité d'une désactivation collisionnelle des molécules aboutissant à des énergies plus basses. Dans le cas de l'état $\tilde{A}^1B_1$, cette énergie est trop basse pour surmonter la barrière dans la direction O + H_2.

Le faible rendement de la production de $OH(^2\Sigma^+)$ (5%) trouvé par Carrington à 10 eV serait dû au couplage de l'état $\tilde{B}^1A_1$ avec des états inférieurs se dissociant en $OH(^2\Pi) + H(^2S)$. Dans la région du fond du cône, la probabilité de transition non-radiative de l'état $\tilde{B}^1A'$ vers le fondamental devient grande (Caplan et Child le signalent pour ce type d'intersection conique (29)). D'autre part, les états $\tilde{B}$ et $\tilde{A}$ ($^1A'$ et $^1A''$ en symétrie Cs) sont couplés par un effet Renner.Teller induit dans ce cas par la rotation autour de l'axe pour lequel le moment de la molécule est le plus faible (la molécule a la symétrie B_1 en C_{2V} et A" en Cs). La décomposition photosensibilisée de H_2O et D_2O par l'Argon ou le krypton métastables,en $OH(^2\Sigma^+)$,s'insère dans le cadre de la discussion abordée ailleurs (chapitreIV) de la formation de la rotation anormale.

APPENDICE

Expressions de l'Hamiltonien et de l'énergie utilisés dans le calcul SCF de l'état $^3A_1$ de H_2O de configuration :

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^1(1b_1)^2(4a_1)^1$$

Le Hamiltonien en symétrie C_{2V} est :

$$H^{SCF}(a_1) = H^N_{a_1} + \sum_{i=1}^{2} (2I_{ia_1} - K_{ia_1}) + 2I_{1b_2} - K_{1b_2}$$

$$+ 2\, I_{1b_1} - K_{1b_1} + I_{3a_1} - K_{3a_1} + I_{4a_1} - K_{4a_1}$$

$$H^{SCF}(b_2) = H^N_{b_2} + \sum_{i=1}^{2} (2I_{ia_1} - K_{ia_1}) + 2I_{1b_2} - K_{1b_2}$$

$$+ 2I_{1b_1} - K_{1b_1} + I_{3a_1} - \frac{1}{2} K_{3a_1} + I_{4a_1} - \frac{1}{2} K_{4a_1} ,$$

$$H^{SCF}(b_1) = H^N_{b_1} + \sum_{i=1}^{2} (2I_{ia_1} - K_{ia_1}) + 2I_{1b_2} - K_{1b_2}$$

$$+ 2I_{1b_1} - K_{1b_1} + I_{3a_1} - \frac{1}{2} K_{3a_1} + I_{4a_1} - \frac{1}{2} K_{4a_1}$$

L'énergie pour le $^3A_1$ est alors :

$$E(^3A_1) = \sum_{i=1}^{2} (\varepsilon^N + \varepsilon^{SCF})_{ia_1} + (\varepsilon^N + \varepsilon^{SCF})_{1b_2}$$

$$+ (\varepsilon^N + \varepsilon^{SCF})_{1b_1} + \frac{1}{2} (\varepsilon^N + \varepsilon^{SCF})_{3a_1}$$

$$+ \frac{1}{2} (\varepsilon^N + \varepsilon^{SCF})_{4a_1} + \sum_{i=1}^{2} \frac{1}{2} K_{ia_1, 3a_1} + \sum_{i=1}^{2} \frac{1}{2} K_{ia_1, 4a_1}$$

L'énergie de l'état $\tilde{B}^1A_1$ est obtenue en additionnant $2K_{3a_1, 4a_1}$ à l'énergie de l'état $^3A_1$.

Les expressions du Hamiltonien et de l'énergie pour l'état triplet en symétrie $C_{\infty v}$ et $D_{\infty h}$ sont de forme analogue. Le Hamiltonien utilisé en symétrie Cs est le même pour les deux représentations irréductibles a' et a'' :

$$H_{SCF}\ H^N + \sum_{i=1}^{3} (2I_{ia'} - K_{ia'}) + 2I_{ia''} - K_{1a''}$$

$$+ I_{4a'} - \frac{1}{2} K_{4a'} + I_{5a'} - \frac{1}{2} K_{5a'}$$

Ceci donne l'expression suivante de l'énergie de l'état $^3A'$:

$$E(^3A') = \sum_{i=1}^{3} (\varepsilon^N + \varepsilon^{SCF})_{ia'} + (\varepsilon^N+\varepsilon^{SCF})_{1a''}$$

$$+ \frac{1}{2} (\varepsilon^N+\varepsilon^{SCF})_{4a'} + \frac{1}{2} (\varepsilon^N+\varepsilon^{SCF})_{5a'} - \frac{1}{4} I_{4a'4a'} - \frac{1}{4} I_{5a'5a'} - \frac{1}{2} K_{4a'5a'}$$

REFERENCES

1. R.K. Nesbet, J. Chem. Phys. 43, 311 (1965)
2. E. Clementi et D.L. Raimondi, J. Chem. Phys. 38, 2686 (1963)
   E. Clementi, D.L. Raimondi et W.P. Reinhardt, J. Chem. Phys. 47, 1300 (1967)
3. R.K. Nesbet, Proc. Roy. Soc. (London) A230, 312 (1955) ; A 230, 322 (1955).
4. I.L. Whitten, I. Chem. Phys. 44, 359 (1966)
5. W.H. Fink et L.C. Allen. J. Chem. Phys. 46, 2261 (1967)
6. C.C.J. Roothaan et P.S. Bagus, Méthods Computational Phys. 2, 47 (1963).
7. E. Clementi, J. Chem. Phys. 40, 1944 (1964)
8. Dunning J.C.P. 53, 2823 (1970)
9. W.A. Goddard III et W.J. Hunt, Chem. Phys. Letters 24, 464 (1974)
10. C.R. Claydon, G.A. Segal et H.S. Taylor, J. Chem. Phys. 54, 3799 (1971)
11. R.F.W. Bader et R.A. Gangi, Chem. Phys. Letters 6,312 (1970) J.Am. Chem. Soc. 93, 1831 (1971)
12. R.A. Gangi et R.F.W. Bader, J. Chem. Phys. 55, 5369 (1971)
13. K.J. Miller, S.R. Mielczarek, et M. Krauss, J. Chem. Phys. 51, 26 (1969)
14. S. Huzinaga, J. Chem. Phys. 42 (1293) 1965
15. J.A. Horsley et W.H. Fink, J. Chem. Phys. 50, 750 (1969)
16. J.A. Horsley et F. Flouquet Chem. Phys. Lett. 5, 165 (1970)
17. J.W. Moskowitz et M.C. Harrison, J. Chem. Phys. 43, 3550 (1965)
18. R.S. Mulliken Int. J. Quantum Chem. 55, 83 (1971)
19. R.S. Mulliken Chem. Phys. Lett. 14, 141 (1972)
20. H. Lefebvre-Brion J. Mol. Struct.
21. L. Salem, C. Leforestier, G. Segal et R. Wetmore J.A.C.S. 97, 479 (1975)
22. R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. 23, 1833 (1955) et J. Chem. Phys. 23 1841 (1955)

23. F. Flouquet et J.A. Horsley, J. Chem. Phys. 60, 3767 (1974)
24. G. Black et G. Porter, Proc. Roy. Soc. (London) A266, 185 (1962)
25. I. Masanet et C. Vermeil, J. Chim. Phys. 66, 1248 (1969)
26. L.H. Stief, J. Chem. Phys. 44, 277 (1966)
27. K.H. Welge et F. Stuhl, J Chem. Phys. 46, 2440 (1967)
28. I.R. Mc Nesby, I. Tanaka, et H. Okabe, J. Chem. Phys. 36, 605 (1962)
29. C.F. Caplan et M.S. Child, Mol. Phys. 23, 249 (1972)
30. W.G. Richards et J.A. Horsley Ab initio Molecular orbital Calculations for Chemists. Clarenton press-oxford 1970.

CHAPITRE IV

COMPORTEMENT ROTATIONNEL DU FRAGMENT $OH(A^2\Sigma^+)$

- ETUDE DYNAMIQUE

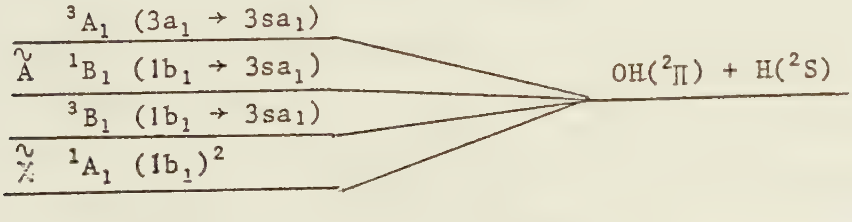
IV.1. ETUDE DU POTENTIEL DES ETATS EXCITES VOISINS DE L'ETAT $\tilde{B}^1A_1$ ET DE LA FORMATION DU RADICAL $OH(A^2\Sigma^+)$.

On a établi au chapitre II, les corrélations entre les états produits OH+H et les états de H_2O :

$$OH(^2\Pi) + H(^2S) \rightarrow \begin{cases} \tilde{X}^1A_1 \\ ^1A_2 \text{ ou } ^1B_1 \\ ^3A_1 \text{ ou } ^3B_2 \\ ^3A_2 \text{ ou } ^3B_1 \end{cases}$$

$$OH(^2\Sigma^+) + H(^2S) \rightarrow \begin{cases} ^1A_1 \text{ ou } ^1B_2 \\ ^3A_1 \text{ ou } ^3B_2 \end{cases}$$

Nos calculs et ceux des différents auteurs cités ont déterminé sans ambiguité les configurations des états de H_2O corrélant avec $OH(^2\Pi)$.



De même, nous avons démontré que la surface calculée de l'état $\tilde{B}^1A_1$ dont la configuration correspond à l'excitation électronique ($3a_1 \rightarrow 3sa_1$) corrèle avec les fragments $OH(^2\Sigma)$ + $H(^2S)$. A grandes distances de OH, la configuration ($1b_2 \rightarrow 3sa_1$) correspondant à un état $^1B_2$ ($^1A'$ en symétrie C_s) devient prédominante dans le calcul C.I. Il est utile de présenter et de discuter les propos expérimentaux ou théoriques, de différents auteurs, sur les états susceptibles de contribuer à la formation du fragment $OH(^2\Sigma^+)$ soit par corrélation directe, soit par couplage ou prédissociation.

Pour comprendre le mécanisme de la dissociation conduisant à $OH(^2\Sigma^+)$ + $H(^2S)$, Claydon Segal et coll. (1) proposent un modèle à la suite du calcul par méthode INDO, des états excités. Ils trouvent une intersection entre les surfaces de potentiel de l'état $\tilde{B}^1A_1$ et de l'état $^1B_2$ de configuration...$(1b_2)^2(3a_1)(1b_1)^2(2b_2)$ dans la région Franck-Condon. Chacun des deux états singulets peut corréler avec $OH(^2\Sigma^+)$ et les transitions vers ces états sont optiquement permises. D'après Claydon l'état $^1B_2$ contribue à la rotation thermique de OH, et l'état $^1A_1$ à la rotation anormale. D'après cette interprétation, deux pics dans la distribution de population rotationnelle devraient être observés même dans le cas d'impact par photon Ly-α (ce qui est en contradiction avec le pic unique observé par plusieurs auteurs dont Yamashita). Nos calculs n'indiquent pas que l'énergie de cet état B_2 soit proche de celle de l'état $\tilde{B}^1A_1$. Comme l'ont montré des calculs plus récents (2-3) (1974), cet état est plus haut en énergie et n'est pas en cause dans la formation de $OH(^2\Sigma^+)$ aux énergies de 10 eV.

Les états excités de H_2O ont été calculés d'une part par Goddard et Hunt (2) par la méthode IVO (cf III-1) et d'autre part, par I. Buenker et S.Peyerimhoff par la méthode SCF plus CI dans une base de gaussiennes lobaires. Ces derniers auteurs ont donné quelques variations d'énergie des configurations excitées en fonction de la géométrie de la molécule, en accord avec les règles semi-quantitatives du modèle de Mulliken-Walsh. Comme leurs valeurs calculées des énergies de transition sont très bonnes, cette étude peut servir efficacement à prévoir les sections de potentiel des états excités. Le tableau 8 montre clairement que les deux calculs sont en bon accord et que les énergies de transition calculées sont proches des valeurs expérimentales.

Etats singulets		Goddard et Hunt (eV)	Buenker et Peyrerimhoff (eV)	Expériences Spectros. photon (eV)	Spectr. électron. (eV)
$3a_1 \rightarrow 3sa_1$	$^1A_1$	9.92	9.80	9.73 ($\tilde{B}$)	9.5
$1b_1 \rightarrow 3pb_1$	$^1A_1$	10.16	10.32	10.172 ($\tilde{D}$)	10.17
$\rightarrow 3da_2$	$^1B_2$	-	-	(11.07)*	
$\rightarrow 3db_1$	$^1A_1$	11.17		11.12($\tilde{F}$)	
$3a_1 \rightarrow 3pb_2$	$^1B_2$	11.46	11.21	($\simeq$ 11.4)*	
$1b_1 \rightarrow 3sa_1$	$^1B_1$	7.30	7.30	$\simeq$ 7.49 ($\tilde{A}$)	7.40
$\rightarrow 3pa_1$	$^1B_1$	10.04	9.90	9.996 ($\tilde{C}$)	10.00
$\rightarrow 3da_1$	$^1B_1$	11.07	-	10.99 ($\tilde{E}$)	
$1b_1 \rightarrow 3pb_2$	$^1A_2$	9.04	9.20	9.10 (B. et P.)	
$\rightarrow 3db_2$	$^1A_2$	10.87	-	-	
Etats triplets					
$^1B_1 \rightarrow 3sa_1$	$^3B_1$	6.68	6.90		
$3a_1 \rightarrow 3sa_1$	$^3A_1$	9.02	9.01		
$1b_1 \rightarrow 3pb_1$	$^3A_1$	9.70	9.65		
$\rightarrow 3pa_1$	$^3B_1$	9.96	9.84		
$3a_1 \rightarrow 3pb_2$	$^3B_2$	10.81	10.99		

Tableau 8 : Energie des premiers états excités singulets et triplets de H_2O.

*Les valeurs entre parenthèses sont des attributions de bandes non identifiées dans le spectre de Watanabe.

Tous les états de Rydberg dont la configuration correspond à des excitations électroniques, à partir de l'orbitale b_1 ont une forme peu différente de l'état fondamental (HOH de 115° à 125° dans les états $\tilde{A}^1B_1$, $^1A_2$, $\tilde{C}$, $^1B_1$, $\tilde{D}$ $^1A_1$).Par contre, les états de Rydberg dont la configuration correspond à des excitations électroniques à partir de l'orbitale $3a_1$ ont un angle d'équilibre très grand (jusqu'à 180°) puisque l'orbitale $3a_1$ est plus stable pour les géomètriescoudées. La dépeupler favorise donc l'ouverture de l'angle (états $\tilde{B}^1A_1$ et $^1B_2$).

Les énergies des états excités calculées (hors géométrie d'équilibre) par Buenker et par nous-même permettent de tracer les sections de potentiel des états cités (jusqu'à 11 eV) en fonction de l'angle $\widehat{HOH}$ (voir figure 25). Il apparaît d'importantes variations d'énergie des états $\tilde{B}^1A_1$ et $^1B_2$.

L'état $^1B_2(3a_1 \rightarrow 3pb_2)$ signalé par Claydon et coll, a une énergie de transition calculée par Goddard à 11.6 eV et par Buenker à 11.21 eV. Il est attribué à la bande 11.4 eV non identifiée du spectre de Watanabe. L'énergie de transition est trop élevée pour que cet état coupe l'état $\tilde{B}^1A_1$ dans la région Franck-Condon du côté des petits angles comme l'avait prévu Claydon. L'état $^1B_2$ se trouve très rapidement en croisement évité avec l'état de configuration ($^1b_1 \rightarrow 3da_2$) qui doit se situer plus bas en énergie à la transition verticale. La section adiabatique de l'état $^1B_2$ $(3a_1 \rightarrow 3pb_2)$ décroit donc fortement quand la molécule devient linéaire et l'état est dégénéré $^1\pi_g$ à 180° avec l'état $^1A_2(1b_1 \rightarrow 3pb_2)$.

Le premier état singulet de symétrie A_2 se trouve à 9.04 eV d'après le calcul de Goddard et à 9.20 eV d'après Buenker. Sa configuration correspond à l'excitation électronique $1b_1 \rightarrow 3pb_2$. Johns (I-2) estime l'état $^1A_2$ à 9.64 eV et Knoop et coll par des impacts électroniques de basse énergie, observent un pic à 9.1 eV qu'ils proposent d'attribuer soit à l'état $^3A_2$ soit à l'état $^1A_2$. La transition $^1A_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$ est une transition interdite et si une vibration est excitée dans cet état ce ne peut être qu'avec un coefficient de photoabsorption très petit. Johns pense que la transition devient faiblement permise, comme conséquence de l'interaction électronique rotationnelle de cet état avec l'état $\tilde{C}^1B_1(b_1 \rightarrow 3pa_1)$. L'état $\tilde{C}$ $^1B_1$ a été calculé à 10.04 eV par Goddard et à 9.90 eV par Buenker.

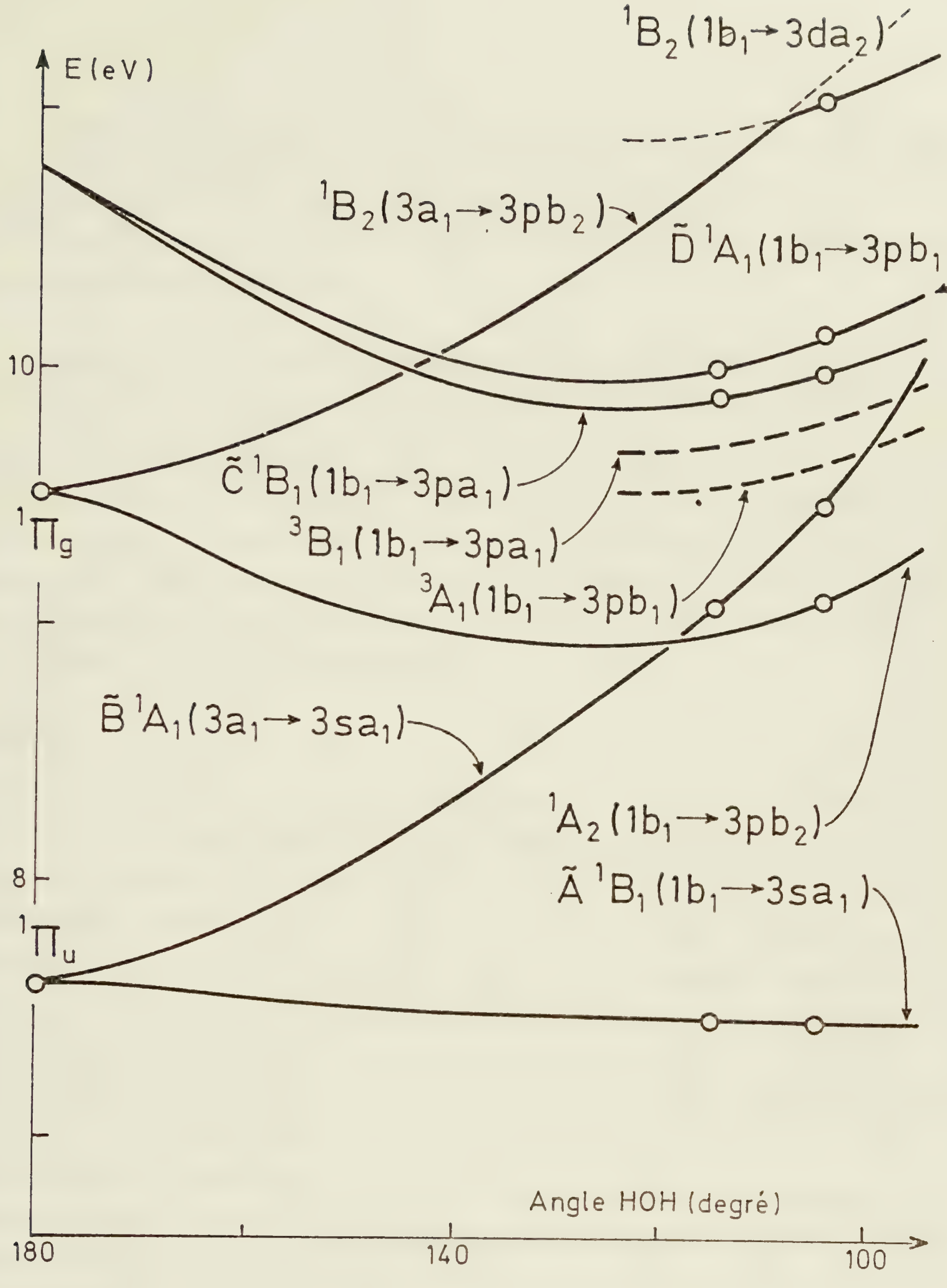


Fig. 25 : Sections calculées de potentiel des premiers états excités de H_2O.

De même, les expériences semblent prouver que l'état $\tilde{B}^1A_1$ prédissocie l'état $\tilde{C}^1B_1$ (prédissociation hétérogène). L'écart énergétique calculé est de 0.10 eV pour Buenker et de 0.12 eV pour Goddard pour une valeur expérimentale ∿ 0.266 eV. Dans la figure 25, les deux états se coupent (probablement dans la région Franck-Condon) du côté des petits angles.

Au chapitre I.3., nous avons longuement discuté l'existence des triplets à 4-6 eV et à 7.2 eV. Il reste cependant un triplet non attribué, observé à 9.81 eV. Nos calculs montrent que l'état $^3A_1$ ($3a_1 \rightarrow 3sa_1$) de dissocie en $OH(^2\Pi) + H(^2S)$. L'état $^3A_1$ correspondant à l'excitation électronique ($1b_1 \rightarrow 3pb_1$) est calculé à 9.70 eV par Goddard et 9.65 eV par Buenker. Il est probable que cet état corrèle avec le fragment $OH(^2\Sigma^+)$. L'état $^3B_2$ correspondant à l'excitation électronique ($3a_1 \rightarrow 3pb_2$) est calculé à 10.81 eV par Goddard et 10.99 eV par Buenker. Ces deux états sont $^3A'$ en symétrie C_s et il serait très utile, comme le suggère aussi Möhlmann (4), de calculer ces états.

Discussion.

L'état $\tilde{C}^1B_1$ peut contribuer à la formation de $OH(^2\Sigma^+)$ s'il est prédissocié par le $\tilde{B}^1A_1$. Toutefois, l'état $\tilde{B}^1A_1$ semble essentiellement en cause dans l'apparition de la rotation anormale de $OH(^2\Sigma^+)$, à cause de la forme de sa surface. Dans la région Franck-Condon, la pente de la surface est abrupte dans la direction correspondant à une ouverture de l'angle mais assez plate dans la direction de la liaison. La probabilité de passer par le sommet de l'intersection conique sur la ligne HOH = 180° descendante vers $OH(^2\Pi) + H(^2S)$ est très petite. Ceci justifie de ne considérer que la surface conduisant aux fragments $OH(^2\Sigma^+) + H(^2S)$ comme surface adiabatique dans les calculs de trajectoires classiques que nous avons entrepris par la suite Chamberlain et Simons (5) ont proposé un état complètement différent pour la formation de $OH(^2\Sigma^+)$. La polarisation de fluorescence de OH observée par eux est parallèle à celle du faisceau incident avec un moment de transition dans la molécule parente situé perpendiculairement au plan de la molécule. L'état parent de H_2O est donc de symétrie B_1. L'interprétation de Chamberlain est que la fragmentation pourrait se produire à partir d'un état vibronique B_1 obtenu par excitation d'un quantum de stretching antisymétrique (ν_3 de symétrie b_2) dans un état électronique $^1A_2$. ($b_2a_2 = b_1$). De plus, Chamberlain et Simons ont observé

clairement une progression dans le spectre de fluorescence de OH avec des espaces de 800 cm^{-1}, qui correspond à la variation du taux de formation de fragment OH en fonction des différents niveaux vibrationnels possibles (attribués au mode de bending) de l'état parent dans H_2O.

Nous avons vu qu'il existe effectivement un état $^1A_2$ ($1b_1 \rightarrow 3pb_2$) aux environs de 9.10 eV vers lequel la transition est optiquement interdite, et qui ne corrèle pas avec $OH(^2\Sigma^+)$. L'orbitale moléculaire $3pb_2$ est une orbitale de Rydberg et l'orbitale b_1 est peu sensible aux variations de géométrie. Comme le montre la figure 25, l'état $^1A_2$ a un comportement énergétique en fonction de la géométrie semblable à celui de l'état $^2B_1$ de H_2O^+. La fréquence de vibration de bending doit être du même ordre de grandeur que celle dans l'état $^2B_1$ ($1b_1 \rightarrow \infty$) de H_2O^+, qui vaut environ 1400 cm^{-1}. On se rappelle que l'absorption de l'état $\tilde{B}^1A_1$ présente une série de bandes diffuses espacées de 800 cm^{-1} ; Cet état est le premier membre de séries de Rydberg convergeant vers l'état $^2A_1$ de H_2O^+ qui a un espace entre bandes de 975±50cm^{-1}(10). Ainsi il semble raisonnable que l'état $\tilde{B}^1A_1$ soit l'état parent pour former $OH(^2\Sigma^+)$, (11).
Il est possible que l'état $\tilde{B}^1A_1$ soit lui-même prédissocié par un état $^1B_1$. On a vu (chap. II) que les états $\tilde{B}$ et $\tilde{A}^1B_1$ sont dégénérés à 180° (état $^1\Pi u$ de configuration $\pi^3\sigma$) et sont en couplage Renner-Teller pour des angles voisins de 180°. L'état $\tilde{A}^1B_1$ se dissociant en les fragments $OH(^2\Pi)+H(^2S)$, le couplage avec l'état $\tilde{B}^1A_1$ diminue le rendement de la production de $OH(^2\Sigma^+)$ par l'état $\tilde{B}^1A_1$(III.7). L'état le plus proche se dissociant en $OH(^2\Sigma^+)+H(^2S)$ est l'état $^3A_1$ ($1b_1 \rightarrow 3pb_1$). La valeur calculée de son énergie(9.70eV) doit être assez bonne puisque le singulet correspondant a été calculé avec précision(cf.tab.8). De plus, l'état $^3A_1$ ($1b_1 \rightarrow 3pb_1$) peut être couplé spin-orbite avec l'état $^1B_1$ ($1b_1 \rightarrow 3sa_1$) dont il ne diffère que par une seule spin orbitale. La valeur du terme de couplage $\langle 3sa_1 | H | 3pb_1 \rangle$ peut être non nulle, d'une part parce que $H_{\vec{L}.\vec{S}}$ peut avoir la symétrie b_1 et d'autre part parce que $3pb_1$ et $3sa_1$ sont toutes deux hybridées 2p.

Le couplage des trois états $\tilde{B}^1A_1$, $\tilde{A}^1B_1$ et $^3A_1$ pourrait être équivalent à une prédissociation de l'état $\tilde{B}^1A_1$ pour former $OH(^2\Sigma^+)$. Cependant, le terme de couplage spin orbite ne peut être que très faible, compte tenu de la faible hybridation 2p.

Simons a repris ses expériences de mesure de polarisation, et reconnait actuellement que l'état parent de H_2O produisant le fragment $OH(^2\Sigma^+)$ a la symétrie A_1(6).

Le pic de distribution "normale" d'intensité a été observé seulement dans le cas d'excitation par impact électronique. Nous avons suggéré (7) que cette distribution provienne de l'état triplet $^3A'$. Dans un article tout récent (8) Möhlmann réfute toutefois cette hypothèse, car il obtient encore une distribution "normale" à de hautes énergies des électrons, pour lesquelles les transitions singulet-triplet ont une faible probabilité.

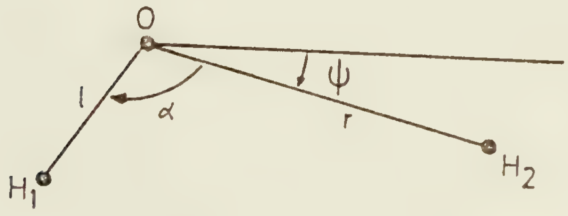
IV.2. ETUDE DYNAMIQUE.

A - Equations du mouvement.

- Coordonnés du mouvement et paramètres secondaires.

Fixons arbitrairement le noyau d'oxygène au centre du référentiel. Le plan de la molécule tourne en bloc et se repère dans l'espace par les angles d'Euler. Un premier angle, ϕ, correspond à la rotation de la molécule autour de l'axe fixe de l'espace, un autre angle θ, correspond au basculement du plan de la molécule. Enfin, l'angle ψ correspond à la rotation de la molécule dans son plan.

Par ailleurs, la molécule se déforme.



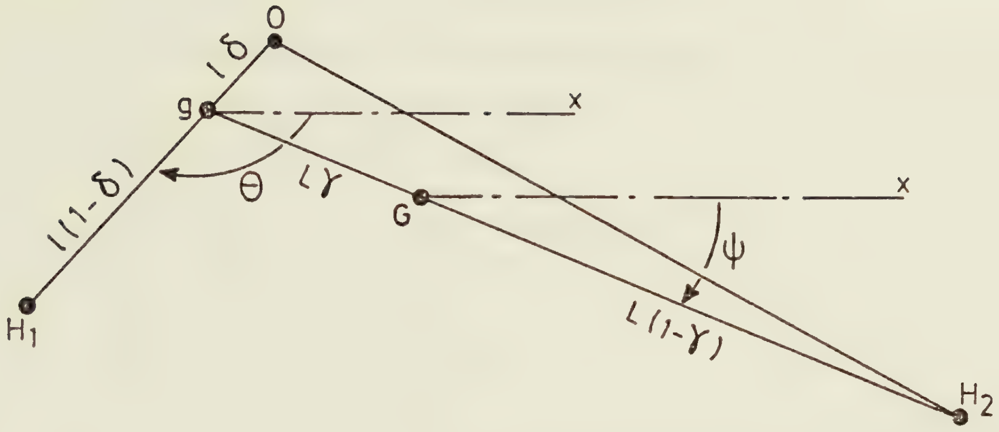
On note l la distance OH des deux atomes liés, r la distance OH pour l'hydrogène qui se dissocie et α, l'angle des liaisons. L'angle d'Euler ϕ est une variable cyclique. Elle n'apparait donc pas dans l'expression des vitesses des hydrogènes. Le rôle dynamique de $\dot{\phi}$ est de coupler la rotation dans le plan exprimée en fonction de $\dot{\psi}$ et la rotation hors du plan exprimée en fonction de $\dot{\theta}$. Si on choisit la valeur nulle pour $\dot{\phi}$, on découple les deux types de rotation. Dans cette hypothèse, la variable θ devient cyclique et l'expression des vitesses est alors :

$$\begin{cases} v_{H_1}^2 = \dot{l}^2 + l^2 \{(\dot{\alpha} + \dot{\psi})^2 + \dot{\theta}^2 \sin^2(\alpha + \psi)\} \\ v_{H_2}^2 = \dot{r}^2 + r^2 (\dot{\psi}^2 + \dot{\theta}^2 \sin^2 \psi) \end{cases}$$

Nous négligeons la rotation de basculement en bloc de H_2O ($\dot{\theta} = 0$) ; ψ devient aussi variable cyclique. Notre étude se limite donc aux déformations intramoléculaires couplées à la rotation en bloc de la molécule dans son plan. Lorsque H_2 s'éloigne, r devient infinie, le moment d'inertie en r devient infini et la vitesse de rotation de la "liaison infinie", $\dot{\psi}$, devient nulle. La vitesse de rotation du fragment OH tend vers la valeur asymptotique $\dot{\alpha}_\infty$. La rotation finale du fragment OH est donc un effet conjoint de déformation angulaire de la molécule et de rotation en bloc de la molécule dans son plan.

- Choix des coordonnées dans le cas général.

Tant dans les vibrations normales de faible amplitude au départ, qu'au cours de la dissociation, l'atome d'oxygène se déplace de façon notable. Il faut donc repérer les atomes par rapport au centre de gravité de la molécule et non par rapport à O :



où g représente le centre de gravité du fragment OH_1 et G le centre de gravité de la molécule.
m_1, m_2 et M étant les masses respectives des atomes H_1, H_2 et O.

Les coordonnées des différents atomes sont :

$$\vec{GO} \begin{cases} - L\gamma \cos\psi - l\delta\cos\theta \\ - L\gamma \sin\psi - l\delta\sin\theta \end{cases}$$

$$\vec{GH_1} \begin{cases} - L\gamma\cos\psi + l(1-\delta)\cos\theta \\ - L\gamma\sin\psi + l(1-\delta)\sin\theta \end{cases}$$

$$\vec{GH_2} \begin{cases} L(1-\gamma)\cos\psi \\ L(1-\gamma)\sin\psi \end{cases}$$

où $\delta = \dfrac{m_1}{M+m_1}$

et $\gamma = \dfrac{m_2}{M+m_1+m_2}$

- Energie cinétique et équations d'Hamilton.

L'énergie cinétique dans le référentiel du centre de gravité est alors :

$$2T = A\dot{L}^2 + AL^2\dot{\psi}^2 + C\dot{\theta}^2 l^2 + C\,\dot{l}^2$$

ou, en fonction des moments conjugués :

$$2T = \frac{P_L^2}{A} + \frac{P^2_\psi}{AL^2} + \frac{P^2_\theta}{Cl^2} + \frac{P^2_l}{C}$$

Dans ces équations : $A = m_2(M+m_1)/(M+m_1+m_2)$ et $C = \dfrac{m_1 M}{M + m_1}$ sont les masses réduites de la molécule et du fragment.

Les équations de Hamilton s'écrivent alors :

$$\dot{L} = \frac{P_L}{A} \qquad \dot{\psi} = \frac{P_\psi}{AL^2} \qquad \dot{\theta} = \frac{P_\theta}{Cl^2} \qquad \dot{l} = \frac{P_l}{C}$$

$$\dot{P}_L = \frac{P^2_\psi}{AL^3} - \frac{\partial V}{\partial L} \qquad \dot{P}_\psi = -\frac{\partial V}{\partial \psi} \qquad \dot{P}_\theta = -\frac{\partial V}{\partial \theta} \qquad \dot{P}_l = \frac{P^2_\theta}{Cl^3} - \frac{\partial V}{\partial l}$$

L'énergie cinétique contient un terme de vibration du OH lié ($C\dot{l}^2$), un terme de vibration puis coordonnée de dissociation de l'hydrogène libre par rapport au fragment ($A\dot{L}^2$) et des termes correspondant à la rotation globale de la molécule plus la déformation angulaire intramoléculaire ($AL^2\dot{\psi}^2 + C\,l^2\,\dot{\theta}^2$).
A la dissociation, expérimentalement, il n'apparait que très peu de vibration du fragment (au lieu de l'énergie de point zéro, on pose : $(\frac{1}{2}C\dot{l}^2)_{L\to\infty} = 0$)

L'énergie cinétique est alors composée de :

- L'énergie de translation de l'hydrogène libre $E_{trans} = \frac{1}{2}\,A\,\dot{L}^2_\infty$

- L'énergie de rotation du fragment OH

$E_{rot} = C\,l_o^2\,\dot{\theta}^2_\infty$ (la distance internucléaire de la molécule OH est numériquement très proche de la longueur de la liaison OH dans la molécule H_2O.

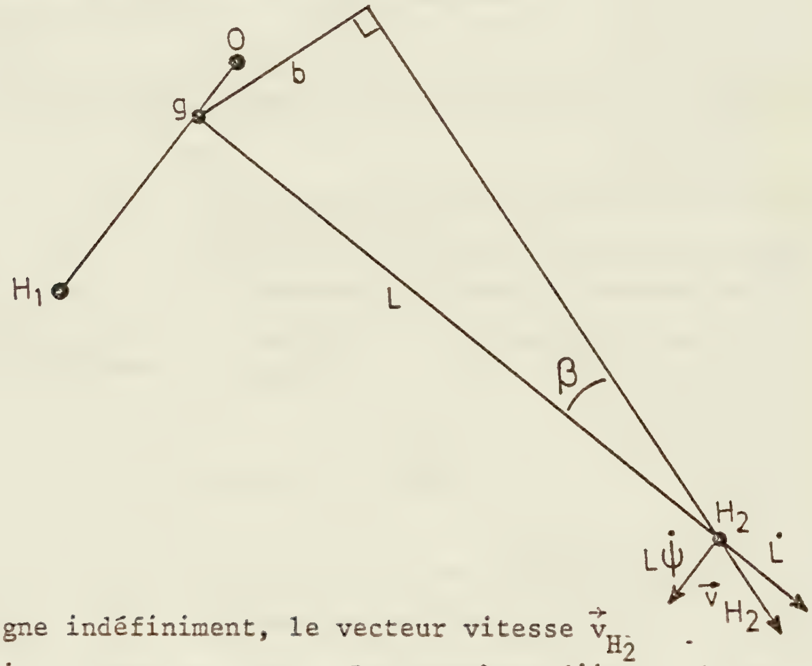
- Un terme en $AL^2\dot{\psi}^2$ dont on montre ci-dessous qu'il est nul.

En effet, dans le cadre du modèle choisi, le moment angulaire vaut :

$$J = AL^2\dot{\psi} + Cl^2\dot{\theta} = P_\psi + P_\theta$$

Le moment angulaire ne dépendant que des variables angulaires $\dot{\theta}$ et $\dot{\psi}$, et restant constant même à la dissociation , comme le terme en $l_o^2\dot{\theta}_\infty$ tend vers une limite finie, le terme en $L^2\dot{\psi}$ tend donc aussi vers une limite finie. Pour cela, $\dot{\psi}$ doit tendre vers zéro en $\frac{1}{L^2}$ et de ce fait, le produit $L\dot{\psi}$ tend vers zéro en $\frac{1}{L}$.

- Définition du paramètre d'impact de dissociation.



Lorsque H_2 s'éloigne indéfiniment, le vecteur vitesse $\vec{v}_{H_2}$ est porté par une droite qui ne passe pas par g. Le paramètre d'impact b est la distance du point g, au support de la vitesse $\vec{v}_{H_2}$ lorsque H_2 est à l'infini. $\vec{V}H_2$ se décompose en deux composantes, l'une dans la direction L, l'autre dans la direction perpendiculaire :

$$v_{H_2} = \frac{M + m_1}{M+m_1+m_2} \sqrt{\dot{L}^2 + L^2\dot{\psi}^2}$$

Si $\vec{V}_{H_2}$ fait un angle β avec la direction L,

$$b = L\sin\beta = L \times \frac{L\dot{\psi}}{\sqrt{L^2\dot{\psi}^2+\dot{L}^2}}$$

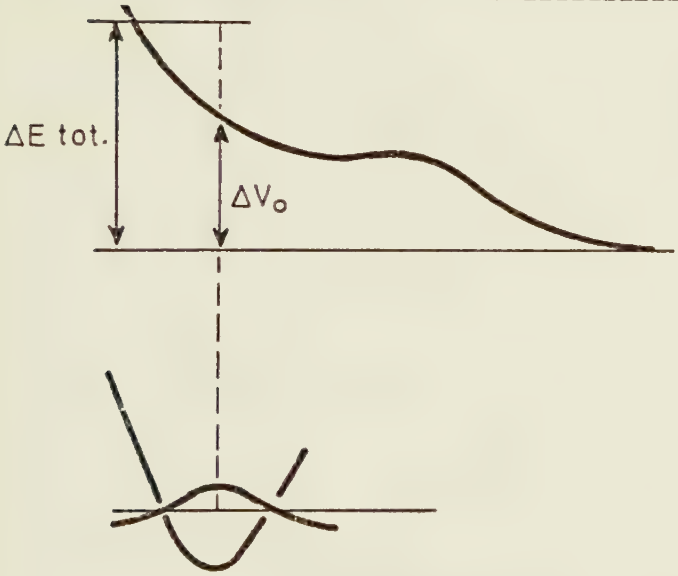
Comme $\lim_{\infty} (L\dot{\psi}) \to 0$

$$\boxed{b.\ \dot{L}_{\infty} = \lim_{\infty} (L^2\dot{\psi})}$$

La loi de conservation du moment angulaire permet d'établir une relation entre $\dot{\theta}_{\infty}$, $\dot{\theta}_o$ et b :

$$\boxed{\dot{\theta}_{\infty} = \dot{\theta}_o + \frac{A}{C}\ \frac{1}{l_o^2}\ (L_o^2\ \dot{\psi}_o - b\ \dot{L}_{\infty})}$$

- Relation entre le "paramètre d'impact" et l'énergie de la rotation de OH.



A l'impact du photon, Carrington appelle, énergie en excès, l'énergie disponible au-dessus de l'énergie nécessaire à la dissociation de la molécule en les fragments:

$OH(^2\Sigma)\ +\ H(^2S)$

On prendra comme zéro d'énergie, l'énergie de dissociation.

A la transition verticale, l'énergie en excès ΔE_{tot} se répartit en énergie cinétique et en excédant d'énergie potentielle ΔV_o au point d'arrivée sur la surface de potentiel de l'état excité. A la dissociation, l'excédent d'énergie potentielle est nul, et toute l'énergie en excès est de l'énergie cinétique des fragments, répartie en énergies de translation et de rotation (l'énergie de vibration du fragment étant négligée).

$$\begin{cases} 2\Delta E_{tot}^{init} = A\dot{L}_o^2 + AL_o^2\dot{\psi}_o^2 + C\dot{\theta}_o^2 l_o^2 + C\dot{l}_o^2 + 2\Delta V_o \\ 2\Delta E_{tot}^{\infty} = A\dot{L}_\infty^2 + Cl_o^2\dot{\theta}_\infty^2 + C\dot{l}_\infty^2 \text{ avec } C\dot{l}_\infty^2 \text{ négligeable.} \end{cases}$$

On pose $X = \dot{L}_\infty = \sqrt{\dfrac{2E_{trans}}{A}}$

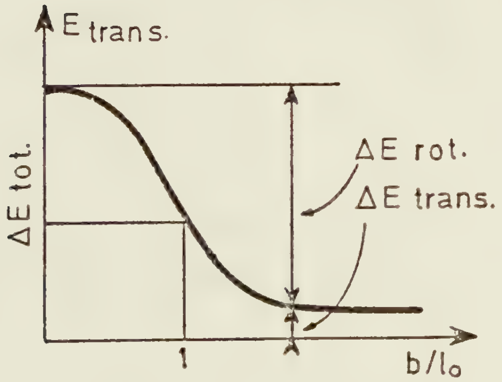
En remplaçant $\dot{\theta}_\infty$ par son expression, il vient :

$$\boxed{X^2\left[1 + \frac{A}{C}\,\frac{b^2}{l_o^2}\right] - 2\,b\,X\,\frac{J_o}{Cl_o^2} - \frac{2\Delta E_{tot}}{A} + \frac{J_o^2}{ACl_o^2} = 0}$$

Où l'énergie en excès ΔE_{tot} et le moment angulaire J_o sont des grandeurs tirées de l'expérience. Carrington indique que la valeur la plus probable du nombre quantique principal de rotation est 3 (réf). Aussi les paramètres d'impact qu'il indique dans la tableau 1 ont-ils été calculés en négligeant le moment angulaire initial.

Dans le cas où $J_o = o$ l'équation devient :

$$\boxed{E_{trans} = \frac{\Delta E_{tot}}{1 + \frac{A}{C}\,\frac{b^2}{l_o^2}}}$$



Par ailleurs, à la dissociation :

$$\boxed{\Delta E_{tot} = E_{trans} + E_{rot}}$$

L'énergie de translation de l'hydrogène libre est alors une fonction de Lorentz en $\frac{b}{l_o}$

Dans le cas d'un "paramètre d'impact "de dissociation nul, OH ne tourne pas, et toute l'énergie en excès passe bien, comme le montre la formule, dans la translation de l'hydrogène. Pour un paramètre d'impact de l'ordre de grandeur de la longueur de liaison l_o à l'équilibre l'énergie en excès est répartie de façon égale en énergie de rotation et de translation ($\frac{A}{C} = \frac{289}{288}$). Au delà, pour des valeurs

de b grandes par rapport à l_o, l'énergie en excès est convertie essentiellement en énergie de rotation de OH.

B- LE POTENTIEL.

- Changement de variable pour le potentiel.

Le potentiel a été calculé point par point en fonction des longueurs de liaisons r_1 et r_2 et de l'angle α de la molécule. Il est symétrique en r_1 et r_2 et en α par rapport à 180°. Il est interpolé par des cubiques (7), fonctions splines. Il permet d'accéder directement aux dérivées partielles $\partial V/\partial r_1$, $\partial V/\partial r_2$ et $\partial V/\partial \alpha$. Malheureusement, pour les calculs dynamiques, ce sont des dérivées partielles $\partial V/\partial L$, $\partial V/\partial l$, $\partial V/\partial \psi$ et $\partial V/\partial \theta$ dont nous avons besoin dans l'expression des forces. Il nous faut donc établir les relations de passage d'un système de coordonnés à l'autre.

Les formules de base sont :

(1) $r_2 \sin\alpha = L\sin(\theta-\psi)$

(2) $r_2 = \sqrt{L^2 + 2Ll\delta\cos(\theta-\psi) + l^2\delta^2}$

Nous définissons la quantité S :

(3) $S = \sqrt{1 + 2\delta \frac{l}{L}\cos\zeta + \frac{\delta^2 l^2}{L^2}}$

d'où $r_2 = LS$

et $\alpha = \text{Arc sin}\left[\frac{\sin\zeta}{S}\right]$. Cette dernière relation définit deux valeurs possibles de α. La bonne valeur est retenue en considérant le signe de

(4) $\cos\alpha = \dfrac{\cos\zeta + \frac{\delta l}{L}}{S}$

Dès lors les formules de transformation sont :

$$(5)\quad \frac{\partial V}{\partial q} = \frac{\partial V}{\partial \alpha}\frac{\partial \alpha}{\partial q} + \frac{\partial V}{\partial r_1}\frac{\partial r_1}{\partial q} + \frac{\partial V}{\partial r_2}\frac{\partial r_2}{\partial q} \qquad (q = L,\ l \text{ ou } \theta - \psi)$$

Les différentes expressions suivantes sont à reporter dans (5) ;

$$\left\{\begin{array}{l} \dfrac{\partial \alpha}{\partial L} = \dfrac{\sin\zeta}{\cos\alpha}\,\dfrac{\delta l}{S^3L^3}\left[\cos\zeta + \dfrac{\delta L}{L}\right] = \dfrac{\delta l \sin\zeta}{L^2S^2} \\[2ex] \dfrac{\partial r_1}{\partial L} = 0 \\[2ex] \dfrac{\partial r_2}{\partial L} = S - \dfrac{\partial l}{SL}\left[\cos\zeta + \dfrac{\delta l}{L}\right] \end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{l} \dfrac{\partial \alpha}{\partial l} = -\dfrac{\sin\zeta}{\cos\alpha}\,\dfrac{\delta}{S^3L}\left[\cos\zeta + \dfrac{\delta l}{L}\right] = -\dfrac{\delta\sin\zeta}{LS^2} \\[2ex] \dfrac{\partial l_1}{\partial l} = 1 \\[2ex] \dfrac{\partial r_2}{\partial l} = \dfrac{\delta}{S}\left[\cos\zeta + \dfrac{\delta l}{L}\right] \end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{l} \dfrac{\partial \alpha}{\partial \zeta} = \dfrac{1 + \dfrac{\delta l}{L}\cos\zeta}{S^2} \\[2ex] \dfrac{\partial r_1}{\partial \zeta} = 0 \\[2ex] \dfrac{\partial r_2}{\partial \zeta} = -\dfrac{\delta . l \sin\zeta}{S} \end{array}\right.$$

C. RESULTATS.

L'étude complète de la dissociation photochimique de H_2O dans l'état $\tilde{B}^1A_1$ demande : 1°) de déterminer tous les ensembles de conditions initiales (phases et énergies des trois vibrations normales) décrivant la répartition de l'énergie en excès dans l'état excité à partir d'une distribution statistique de l'énergie totale dans l'état fondamental à la température ambiante avant l'impact du photon ; 2°) d'intégrer toutes les trajectoires correspondant à tous ces ensembles de conditions initiales ; 3°) d'en tirer des bilans statistiques.

Cette étude, longue et délicate, ne sera pas terminée avant plusieurs mois. C'est pourquoi nous ne présentons ci-dessous que des résultats très fragmentaires, limités au cas où la vibration du fragment OH est artificiellement bloquée*.
En premier lieu, quelques trajectoires sont obtenues pour lesquelles l'énergie cinétique initiale est nulle (simple relaxation du point représentatif de la réaction sur la surface à partir d'un échantillonnage de positions initiales). Ces trajectoires correspondant grossièrement au cas où H_2O est excité à partir du niveau v = 0, de vibration de l'état fondamental. La trajectoire descend vers l'intersection conique, l'angle de la molécule s'ouvre au-delà de 180° et le point représentatif "tourne" autour de OH avant de se détacher, conformément au modèle qualitatif de Carrington.

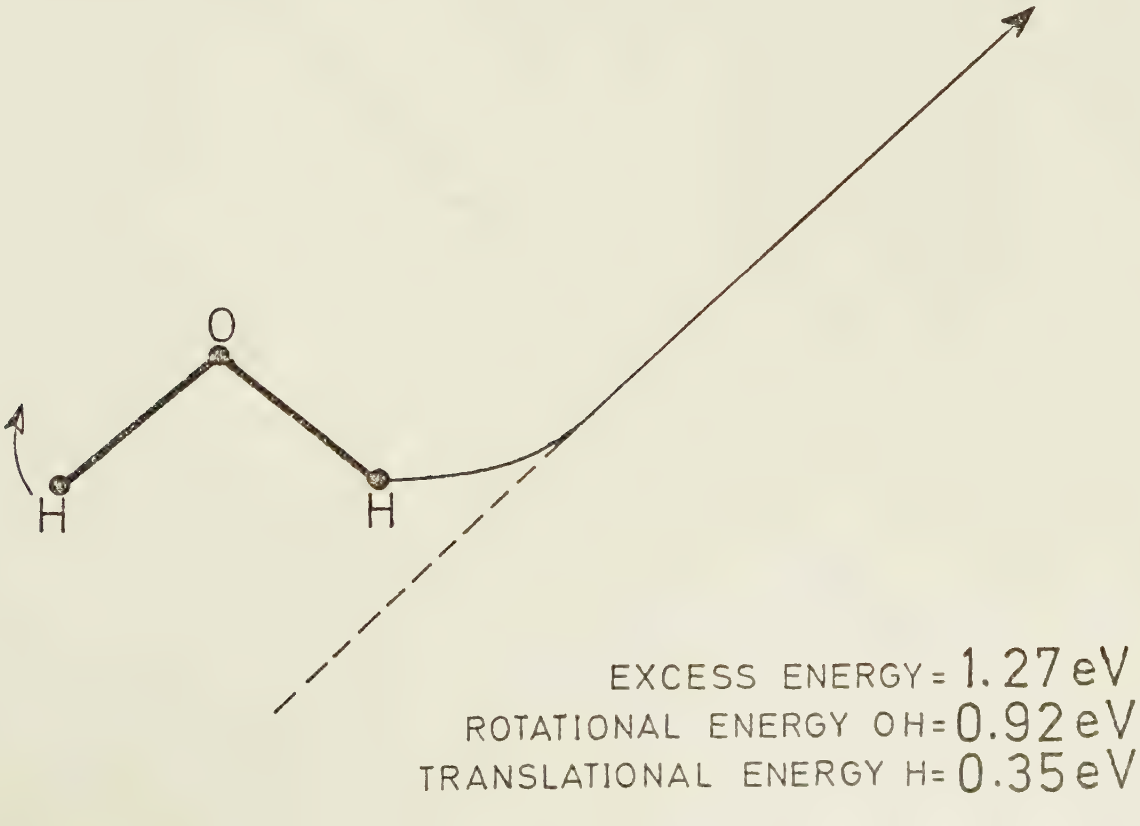
Un autre ensemble de trajectoires est obtenu pour un excès d'énergie ΔE_{tot} d'environ 1eV. Ce chiffre correspond à une énergie totale, évidemment excessive puisqu'elle permet de porter la molécule dans des états plus excités. Néammoins, nous l'avons choisi car il permet d'obtenir des résultats très tranchés grâce à leurs amplitudes. L'énergie totale correspondante est associée à une courbe

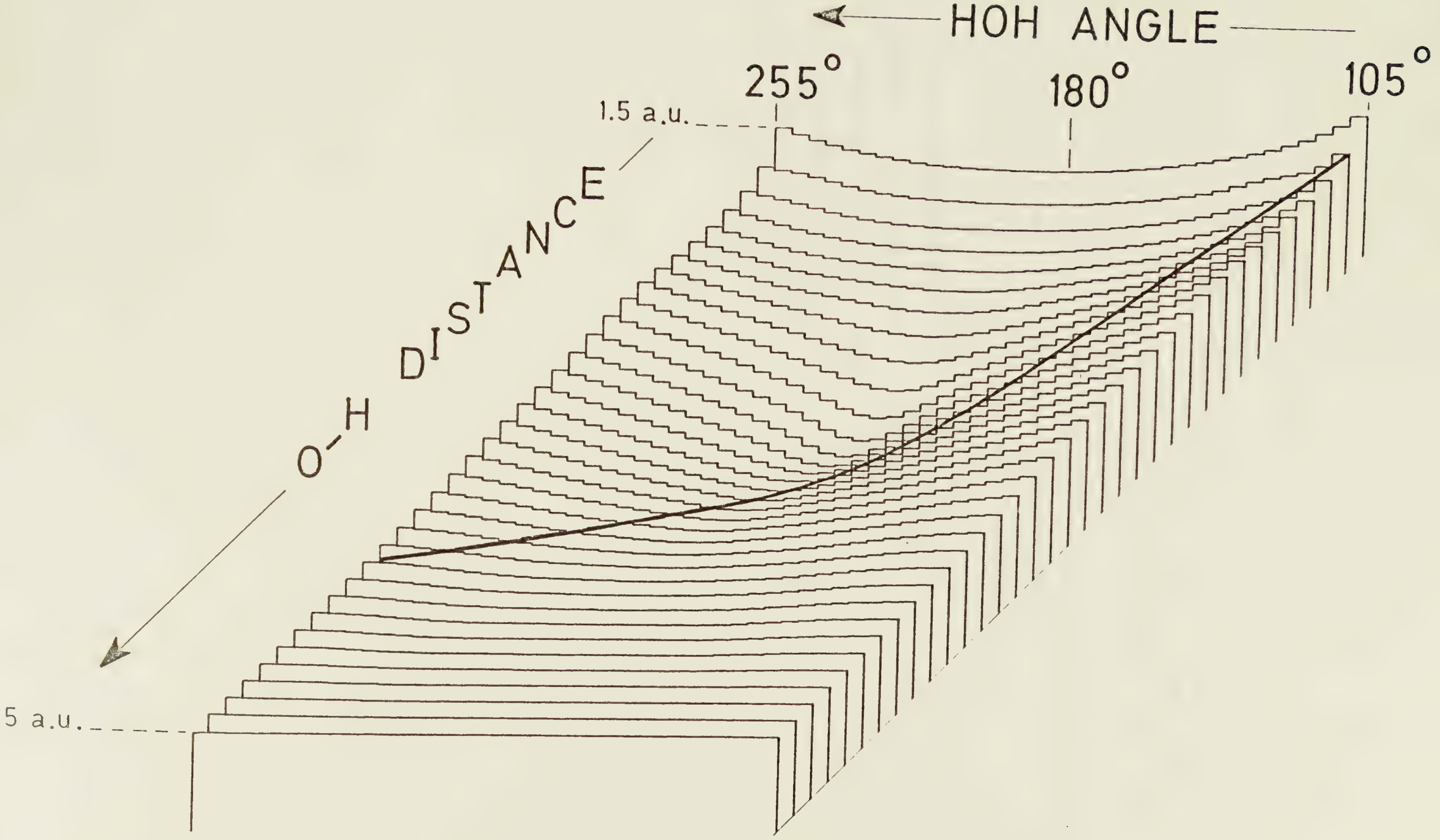
---

*L'intégrateur utilisé est un Runge-Kutta-Gill d'ordre 4. Un pas d'intégration $\Delta T = 0.1$ u.a. (2.5×10^{-18} seconde) a été utilisé pour $L < 5.0$ u.a. afin que l'énergie totale se conserve à 10^{-6} u.a. près. Pour $L > 5$ u.a. un pas bien plus grand $\Delta t = 1.0$ u.a. a pu être utilisé. Une trajectoire complète représente environ 200 pas.

sur la surface de notre état excité, c'est-à-dire à différents ensembles de conditions initiales. Une trajectoire typique est représentée dans la figure 27. Elle correspond aux conditions initiales de $J_o = P_\psi + P_\theta = 0$ pour le moment angulaire et à une énergie de 1.27 eV pour l'énergie en excès. Le point de départ est le point à la transition verticale correspondant à la géométrie d'équilibre du fondamental. La surface d'énergie potentielle de l'état excité $\tilde{B}^1A_1$, une liaison OH étant fixée, est vue d'un point de l'espace. On a reporté sur la surface, la trajectoire point par point. On a aussi représenté la trajectoire de l'atome d'hydrogène en train de se dissocier sur la figure 28 pour les mêmes conditions initiales. Elle résulte en une forte excitation rotationnelle du fragment OH. Les trois quarts environ de l'énergie disponible sont transformés en énergie de rotation. Ceci est un résultat remarquable prouvant que la forme de la surface est responsable de l'ouverture de l'angle puisqu'au départ les conditions les plus défavorables (moment angulaire nul) ont été choisies, l'énergie cinétique étant répartie essentiellement dans l'excitation des allongements de liaison. Dans toutes les trajectoires calculées la molécule n'a pas le temps d'effectuer une seule vibration complète de bending avant dissociation. Le "paramètre d'impact" de dissociation est très large (sensiblement 4.0 u.a) en contrepartie de la forte excitation rotationnelle du fragment OH.

En conclusion, il est satisfaisant qu'ayant invoqué l'état $\tilde{B}^1A_1$ de H_2O comme étant celui par lequel se produit l'effet de rotation anormale du fragment OH($^2\Sigma^+$) et après avoir éliminé les autres états voisins, cet effet apparait assez clairement dans l'étude dynamique decrite ci-dessus.




HÔH ANGLE
255°
180°
105°
1.5 a.u.
O-H DISTANCE
5 a.u.

REFERENCES

(1) C.R. Claydon, G.A. Segal et H.S. Taylor, J. Chem. Phys. 54, 3799 (1971)

(2) W.A. Goddard III et W.J. Hunt Chem. Phys. Letters 24 464 (1974)

(3) R.J. Buenker et S.D. Peyerimhoff, Chem. Phys. Letters 29 (1974) 253

(4) G.R. Möhlmann (communication personnelle)

(5) G.A. Chamberlain et J.P. Simons, Chem. Phys. Letters. 32 (1975) 355

(6) J.P. Simons (communication personnelle - Mai 1976)

(7) F. Flouquet et J. A. Horsley, J. Chem.Phys. 60 (1974) 3767

(8) G.R. Möhlmann, C.I.M. Beenakker et F.J. de Heer
The rotational excitation and population distribution of OH ($A^2\Sigma^+$)
produced by electron impact on water (à paraitre)

(9) X. Chapuisat et X. Jean Topics in current Chemistry (1976) à paraître.

(10) C.R. Brundle et D.W. Turner : Proc. Roy.Soc. A307 (1968) 27

(11) S. Tsurubuchi, Chem. Physics. (à paraître)

CHAPITRE V

DEUXIEME PARTIE

DISSOCIATION DE LA MOLECULE NH_3

V.1. INTRODUCTION.

Le spectre d'absorption du système $\tilde{A} - \tilde{X}$ de l'ammoniaque consiste en une longue progression de bandes à environ 2000 Å. Walsh et Warsop (1961) (1) ont fait une analyse vibrationnelle complète de ce système. L'analyse rotationnelle du système $\tilde{A} - \tilde{X}$ de ND_3 a été faite par Benedict (1935) (2) et Douglas (1963)(3). Ce travail a établi que la molécule est plane dans l'état supérieur et que la symétrie de cet état est A_2''. (L'état fondamental à la symétrie C_{3v}). L'état supérieur a été identifié comme le premier membre de séries ns de Rydberg conduisant au fondamental de NH_3^+ (1). La configuration électronique de l'état fondamental de l'ammoniaque s'écrit en symétrie D_{3h}

$$(1a_1')^2(2a_1')^2(1e')^4(1a_2'')^2 \quad {}^1A_1$$

La configuration électronique de l'état supérieur est

$$(1a_1')^2(2a_1')^2(1e')^4(1a_2'')^1(3s\ a_1')^1 \quad {}^1A_2''$$

L'état supérieur est fortement prédissocié. La prédissociation a été discutée par Douglas, qui l'attribue à l'interaction de l'état observé avec un autre état de même symétrie. Pour la dissociation en NH_2 + H, la forte répulsion mutuelle des deux surfaces de potentiel de même symétrie donne lieu à deux nouvelles sur-

faces de potentiel, les sections de potentiel de la surface la plus basse présentant un maximum aux grandes distances NH, comme résultat de cette interaction. Toutefois, comme Herzberg (4) l'a fait remarquer, il est difficile de prévoir un second état $^1A_2''$ proche de l'état observé. Il est possible que le maximum de potentiel existe pour d'autres raisons que l'interaction des deux surfaces. Les calculs ab initio de la surface de potentiel de H_2O précédents, ont montré l'existence d'une barrière dans certaines sections de potentiel conduisant à la dissociation en OH + H. L'analogie entre l'orbitale la plus haute $3s_N$ de Rydberg dans l'état $^1A_2''$ de NH_3 et $3s_0$ de Rydberg dans l'état $\tilde{B}^1A_1$ de H_2O permet de supposer que la barrière de potentiel dans les sections de NH_3 conduisant à la dissociation en NH_2+H est de même de nature que celle de H_2O.

Selon Benedict (2) et Douglas (3), la longueur de liaison NH passe de la valeur 1.01 Å (1.91 u.a) dans le fondamental à 1.08 Å (2.02 u.a) dans l'état $\tilde{A}^1A_2''$. Comme l'électron est excité à partir d'une orbitale non-liante vers une orbitale très diffuse 3s, cela représente un accroissement d'une importance étonnante. En examinant les déplacements isotopiques des bandes de NH_3 par rapport à celles de ND_3, Walsh et Warsop (1) concluent que la longueur de liaison NH décroit graduellement pour les membres les plus hauts de séries de Rydberg, jusqu'à une longueur, pour l'ion NH_3^+ , probablement plus petite que celle du fondamental de la molécule neutre. Toutefois, une comparaison des facteurs Franck-Condon calculés et observés pour l'ionisation de NH_3 n'indique pas une diminution de la liaison pour l'ion (5). Donc avant d'étudier la dissociation asymétrique, des calculs préliminaires sont nécessaires avec la molécule en symétrie D_{3h} pour calculer les variations de longueur de liaison à l'excitation et à l'ionisation.

Calculs :

On a utilisé la méthode LCAO MO SCF avec une base de fonctions gaussiennes lobaires. Les groupes pour l'atome d'azote sont ceux donnés par Whitten (6). On ajoute un groupe de trois gaussiennes de type s sur l'atome d'azote pour représenter l'orbitale 3s de Rydberg. (On choisit les exposants et les coefficients de ce groupe pour donner le maximum de recouvrement du groupe avec une orbitale de Slater de type 3s, obtenue en minimisant l'énergie du plus bas état de Rydberg

3s de l'atome N par rapport à l'exposant de l'orbitale 3s. On donne les exposants et les coefficients dans le tableau suivant.

exposant	0. 02816	0.2384	0 . 9285
Coefficient	1. 0000	-0.1444	-0. 0198

La base pour les atomes d'hydrogène consiste en trois fonctions gaussiennes non contractées sur chaque atome avec des exposants pris dans une base utilisée par Moskowitz et Harrison (7). On a fait un calcul SCF à couches ouvertes avec la méthode de Nesbet de restriction de symétrie et d'équivalence (8). Le Hamiltonien effectif pour le triplet en C_{2V} est le Hamiltonien suivant :

$$H_{a_1} = H^N_{a_1} + \sum_{i=1}^{3} (2I_{ia_1} - K_{ia_1}) + 2I_{1b_2} - K_{1b_2} + I_{1b_1} - K_{1b_1} + I_{4a_1} - K_{4a_1}$$

$$H_{b_2} = H^N_{b_2} + \sum_{i=1}^{3} (2I_{ia_1} - K_{ia_1}) + 2I_{1b_2} - K_{2b_2} + I_{1b_1} - \frac{1}{2} K_{1b_1}$$

$$+ I_{4a_1} - \frac{1}{2} K_{4a_1}$$

$$H_{b_1} = H^N_{b_1} + \sum_{i=1}^{3} (2I_{ia_1} - K_{ia_1}) + 2I_{1b_2} - K_{1b_2} + I_{1b_1} - K_{1b_1} + I_{4a_1}$$

A cause de l'emploi d'un Hamiltonien effectif, certains éléments de matrice entre la configuration de référence et les configurations de simple excitation électronique sont différents de zéro. Ils seraient nuls si on utilisait le Hamiltonien H.F. non restreint ou la méthode H.F. restreinte de Roothaan (théorème de Brillouin). Carlson et Whitman ont discuté ce point en détail (9). On inclut dans un calcul C.I. limité, toutes les configurations de simple excitation électronique de symétrie correcte excepté ceux qui utilisent les orbitales virtuelles d'énergie supérieure à 20 eV. La méthode H.F. restreinte donne les produits de

Tableau 9

distance NH (u.a.)	Energie NH_3 $^1A_2''$	Energie NH_3 $^3A_2''$	Energie NH_3^+ $^2A_2''$
1.85	- 55.9789	- 55 . 9921	- 55. 8476
1.9	- 55 9835	- 55 . 9979	- 55. 8523
1.913	- 55.9841	- 55 . 9987	- 55. 8528
1.95	- 55.9843	- 55 . 9999	- 55. 8529
2.0	- 55 9818	- 55 9990	- 55.8501
2.05	- 55 9767	- 55 . 9955	- 55.8443
2.1	- 55 9693	- 55 . 9901	- 55.8362
2.15	- 55.9603	- 55 . 9832	- 55.8259
2.2	- 55.9500	- 55 . 9752	- 55.8139

Energies totales calculées pour les états excités $\tilde{A}^1A_2''$ et $3A_2''$ de NH_3 et l'état fondamental $^2A_2''$ de NH_3. La molécule NH_3 a la symétrie D_{3h}.

H distance - NH (u.a)	SCF + CI singulet	SCF + CI triplet
1.8	-55.9836	-55.9967
1.91	-55.9890	-56.0027
2.10	-55.9849	-56.0004
2.25	-55.9750	-55.9929
2.5	-55.9561	-55.9814
2.7	-55.9512	-55.9807
2.8	-55.9533	-55.9825
3.0	-55.9614	-55.9874
3.5	-55.9827	-55.9981
4.0	-55.9968	-55.0049

Tableau 10 : Energies totales calculées pour la dissociation de NH_3 en NH_2 + H dans les états excités singulet et triplet les plus bas.

dissociation corrects pour la dissociation en NH_2 + H et les sections calculées pour cette direction auront la forme appropriée aux larges distances N-H. Pour les calculs de l'état fondamental de NH_3^+, on a utilisé le Hamiltonien H.F. restreint exact.

Résultats.

Avec la molécule en symétrie D_{3h}, on a calculé les énergies totales de l'état $^1A_2''$ et du triplet correspondant pour différentes valeurs la liaison N-H. La distance N-H d'équilibre du singulet a été calculée à 1.93 u.a. L'augmentation calculée de la longueur de liaison (1.913 u.a. dans l'état fondamental) est bien inférieure à celle que l'on a observée. On donne les énergies calculées dans le tableau 9. Par comparaison, on a calculé l'énergie totale de l'ion NH_3^+ aux mêmes valeurs de N-H. La section d'énergie potentielle calculée, pour la vibration d'allongement symétrique est presque exactement parallèle à celle de l'état excité $^1A_2''$ de NH_3 et la distance d'équilibre calculée est identique. On donne les énergies totales calculées de l'ion dans le même tableau. Il apparait que l'orbitale de Rydberg 3s a une influence négligeable sur la surface de potentiel pour de petites variations de la distance NH autour de sa position d'équilibre. Donc, ce ne sont pas des propriétés spéciales de cette orbitale, comme l'ont suggéré Walsh et Warsop, qui peuvent induire l'augmentation observée de la longueur de liaison. La surface peut être toutefois distordue par le calcul même aux alentours de l'équilibre, car l'approximation H.F. restreinte ne donne pas les produits de dissociation corrects en N + 3H.

Pour le calcul de la section de potentiel pour la dissociation en NH_2+ H, on a fixé deux longueurs de liaison NH à la valeur 1.313 u.a. de l'équilibre du fondamental et tous les angles à 120°, et on a fait varier la troisième liaison jusqu'à la valeur 4.o u.a. On a donné les énergies calculées dans le tableau 10 et les sections calculées des états triplet et singulet sont représentées à la figure 29. Les sections du singulet et du triplet montrent des maxima de potentiel, la hauteur de la barrière dans le cas du singulet étant de 1eV environ. On voit dans le tableau 10, que le maximum n'est pas introduit par le calcul C.I. puisqu'il est déjà présent dans les sections calculées avec le calcul SCF seul. Dans le tableau 11, se trouvent les coefficients des groupes de Gaus-

BASIS FUNCTION fonction de base	distance NH		
	2.1. u.a.	2.7. u.a.	4.0 u.a
azote			
S_1	- 0.0041	- 0.0049	- 0.0027
S_2	0.4776	0.5975	0.3131
S_3	- 0.0853	- 0.0973	- 0.0556
S_4 (3S)	- 0.9322	- 0.4363	- 0.0550
2_{Pz}	0.0627	0.4451	0.4217
hydrogene(1)			
S'	- 0.0105	- 0.0489	- 0.0671
S"	- 0.0690	- 0.2561	- 0.3577
S'"	- 0.1222	- 0.6184	- 0.6461
hydrogene (2)			
S'	- 0.0057	- 0.0089	- 0.0084
S"	- 0.0518	- 0.0760	- 0.0555
S'"	- 0.0454	- 0.0192	- 0.0234

Tableau 11. Coefficients LCAO de l'orbitale occupée la plus haute 4a' dans l'état $^3A_2''$ de NH_3, pour la dissociation en NH_2 + H.

siennes dans l'orbitale 4a', pour trois distances N-H représentatives. L'orbitale est 3s Rydberg à l'équilibre, puis devient une combinaison anti-liante $2p_N - 1s_H$ aux distances N-H intermédiaires.

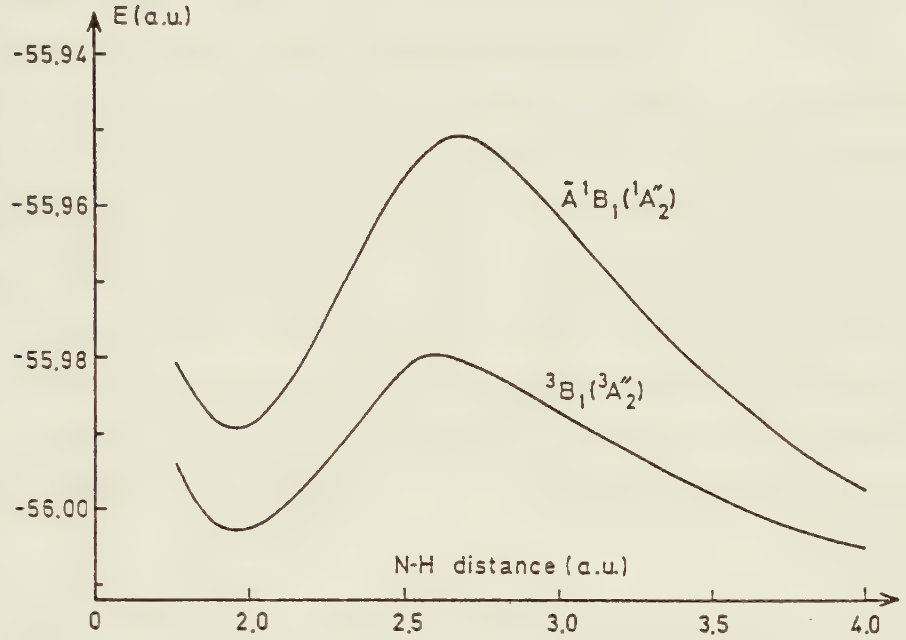


Fig. 29 : Sections de surfaces d'énergie potentielle des états $^1A_2''$ et $^3A_2''$ de NH_3 pour la dissociation en NH_2 + H (symétrie C_{2V}).

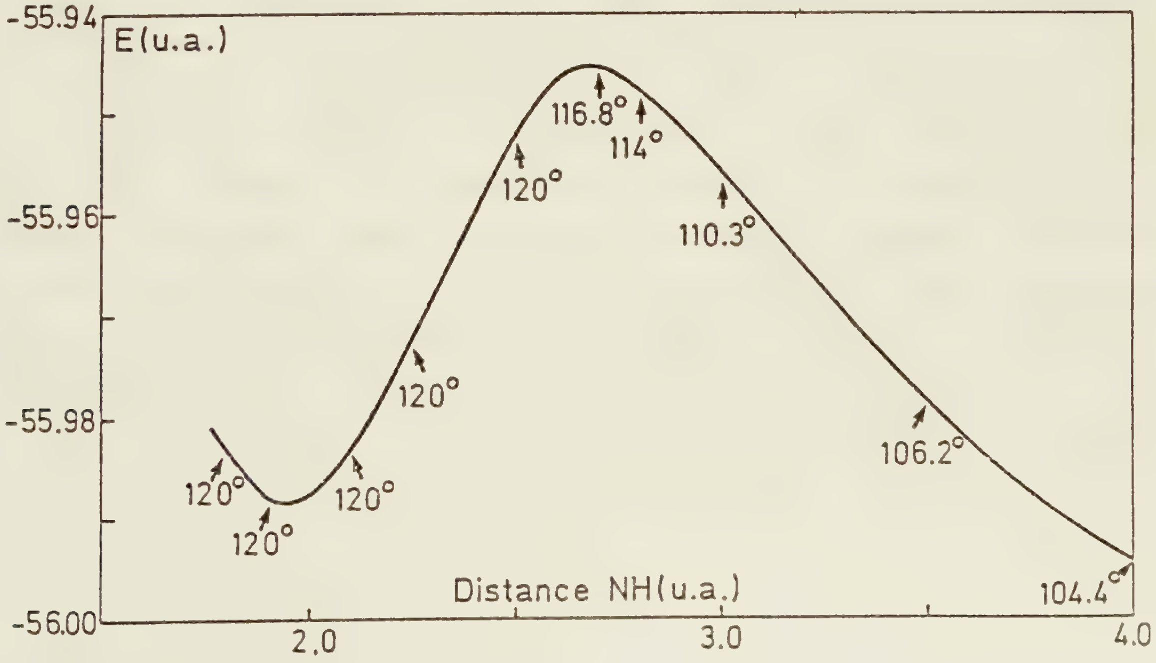


Fig. 30 : Chemin d'énergie minimum de l'état $^1A_2''$ de NH_3 pour la dissociation en NH_2+H.
(les valeurs entre parenthèses indiquent les valeurs de l'angle $\widehat{HNH}$).

Discussion.

Comme nous l'avons vu dans l'étude de la barrière de H_2O, Salem (10) a récemment classé dans le type D des croisements évités de surface, le cas de l'intersection faiblement évité d'orbitales moléculaires. Il cite l'exemple de la dissociation de H_2O en OH + H et explique en détail, la dissociation de NH_3 en NH_2 + H. L'interprétation de ce type de croisement évité doit beaucoup au présent travail sur NH_3, qui a constitué, lors de sa publication, (avec le cas de H_2O), une nouveauté dans la photochimie des états de Rydberg. On considère la corrélation des orbitales de NH_3 plan, avec des produits de la décomposition en NH_2 et H (figure 31). L'orbitale paire libre de NH_3 a la symétrie π par rapport au plan de la molécule et corrèle avec l'orbitale $p\pi$ de NH_2. L'orbitale basse σ_{NH} fortement liante et l'orbitale σ^*_{NH} fortement anti-liante sont considérées comme provenant de l'interaction de l'orbitale paire libre σ_N de NH_2 et de l'orbitale $1s_H$ de l'hydrogène.

Dans les fragments σ_N se trouve au-dessous de $1s_H$; σ_{NH} corrèle avec σ_N, tandis que σ^*_{NH} décroit rapidement en énergie et tend à corrèler avec $1s_H$. L'orbitale de Rydberg diffuse $3s_N$ corrèle avec elle-même. Ces corrélations impliquent un croisement entre l'orbitale 3s de Rydberg et l'orbitale localisée σ^*_{NH} ($\rightarrow 1s_H$). Mais les deux orbitales ont la même symétrie et un recouvrement non nul. Leur croisement est donc évité. Pour bien réaliser la nature du croisement évité, considérons les courbes d'énergie correspondant aux configurations électroniques produites par la promotion d'un électron π de la paire libre dans l'orbitale $3s_N$ ou σ^*_{NH}. L'énergie de la configuration excitée la plus basse (σ^2_{NH}, π, $3s_N$) décroit, des courtes valeurs de NH où le potentiel est répulsif jusqu'à un minimum, puis tend en croissant vers l'énergie des produits de même configuration. L'énergie de la seconde configuration excitée (σ^2_{NH}, π, σ^*_{NH}) décroit continument et tend à corréler avec l'énergie des produits de même configuration. Dans la région du croisement évité des orbitales, les deux configurations se mélangent et les surfaces énergétiques s'évitent réciproquement.

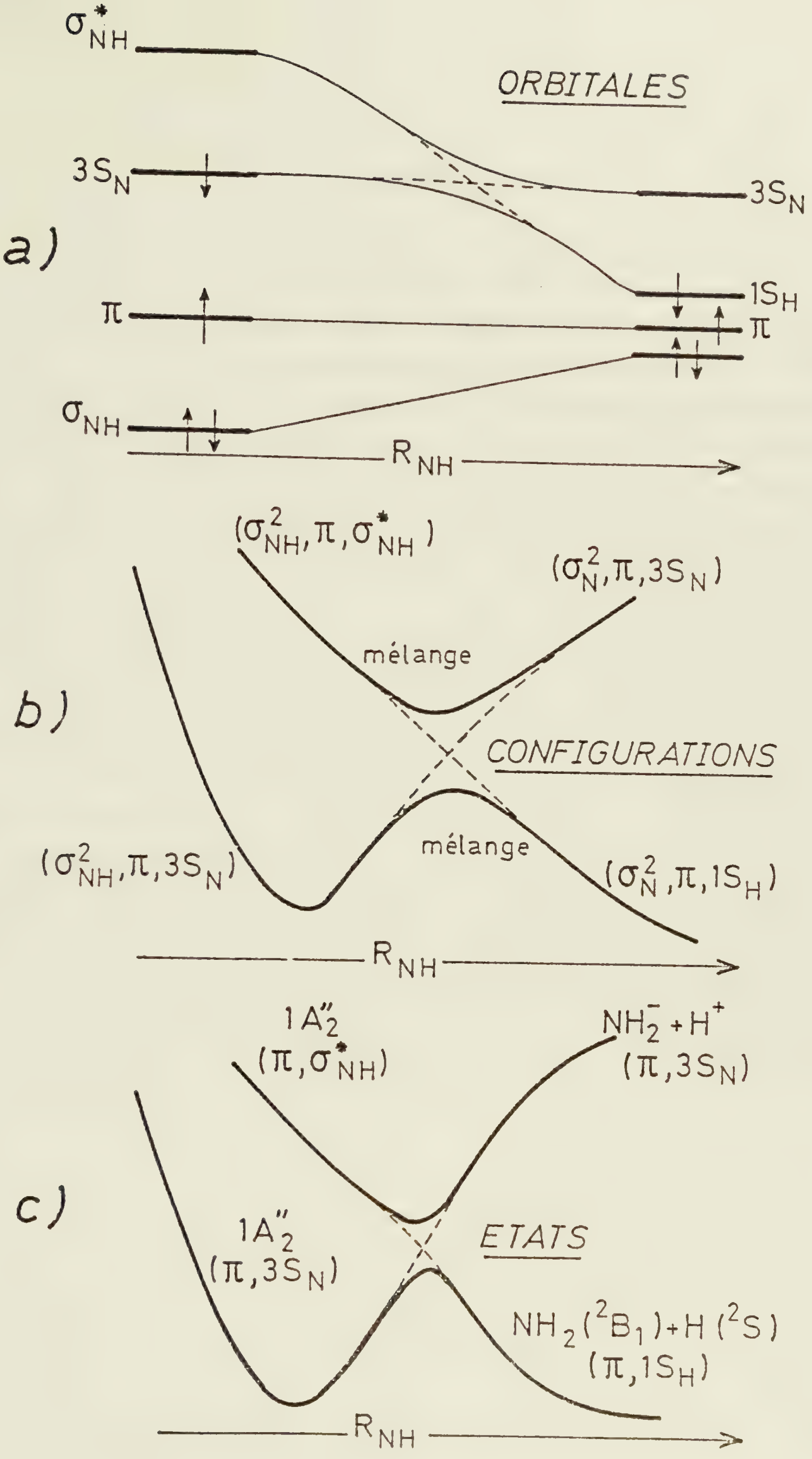


Fig. 31 : Diagramme de corrélation des orbitales de NH_3 en celles des fragments NH_2 et H.

a) orbitales moléculaires

b) configurations électroniques

Le calcul SCF ne décrit que l'état de plus basse énergie (celui qui présente la barrière). Dans ce cas de croisement évité, l'écart entre les états est assez grand. Le minimum qui apparaît dans la figure (c) dans le second état excité n'est pas observé spectroscopiquement. Le croisement évité se traduit par le changement important du caractère de l'orbitale $3s_N$. D'une orbitale diffuse de Rydberg, elle prend ensuite le caractère antiliant σ^* pour devenir enfin l'orbitale localisée $1s_H$ de l'hydrogène. Comme Douglas le note, il est difficile d'expliquer pourquoi le niveau v = o de l'état $^1A_2''$ de NH_3 est prédissocié, étant donné la hauteur de la barrière de potentiel. Douglas suggère deux mécanismes par lesquels la prédissociation peut se produire. Dans le premier, l'interaction triplet-singulet serait forte et le triplet serait instable. Pour une molécule légère comme NH_3, l'interaction triplet-singulet est vraisemblablement faible. De plus les calculs montrent que le triplet, comme le singulet, est stable. Dans le deuxième mécanisme pour certains changements de liaison NH dans NH_2 et d'angles, la barrière pourrait être beaucoup plus petite. La figure 30 reproduit le chemin d'énergie minimum en fonction de la variation de l'angle HNH en symétrie C_{2V}. L'angle se referme de 120° à 104° sans que la hauteur de la barrière soit diminuée, les variations de l'énergie en fonction de l'angle étant toujours très petites (10^{-3} u.a. environ pour 10°). L'explication qui est donc la plus probable pour expliquer l'aspect diffus des bandes de NH_3 dans v'=o est que l'atome d'hydrogène peut partiellement s'évader par effet tunnel à travers la barrière de potentiel. L'aspect moins diffus des bandes correspondantes dans le spectre de ND_3 va en faveur de cette hypothèse.

REFERENCES

1. Walsh, A.O. and Warsop, P.A. 1961, Trans. Faraday Soc., 57/345-358
2. Benedict, W.S. 1935, Phys. Rev. 47, 641,
3. Douglas, A.E., 1963, Discussions Faraday Soc. 35, 158-174,
4. Herzberg G. 1966, Electronic spectra of polyatomic molecules, Van Nostrand Reinhold, New-York,
5. Weiss, M.J. and Lawrence, G.M. 1970, J Chem. Phys. 53/, 214-218
6. Whitten, J.L. 1966, J. Chem. Phys. 44/, 359-364
7. Moskowitz, J.W. and Harrison, M.C. 1965, J. Chem. Phys., 43, 3550-3555
8. Nesbet, R.K. 1955, Proc. Roy. Soc. A230/312
9. Carlson, K.D. and Whitman, D.R. 1967, Inter. J. Quantum Chem. 1S, 81-87,
10. L. Salem, C. Leforestier, G. Segal, And R. Wetmore, J.A.C.S. 97, 479 (1975),
11. J.A. Horsley and F. Flouquet, Chem. Phys . Lett. 5, 165 (1970).

CHAPITRE VI

ETUDE AB INITIO DE LA SURFACE D'ENERGIE POTENTIELLE DU PLUS BAS ETAT EXCITE DE SYMETRIE A_1 DE H_2S.

Les expériences de photodissociation de H_2S, faites par Haaks (1) à des longueurs d'onde plus courtes que 1620 Å, ont permis d'obtenir des radicaux SH^* électroniquement excités dans l'état $^2\Sigma^+$, présentant une distribution rotationnelle thermique. Les différences de comportement rotationnel des fragments OH^* et SH^* , produits par impact photonique des molécules H_2O ou H_2S, mettent en évidence une conversion, différente pour ces molécules, de l'énergie disponible en énergie interne et translationnelle des fragments. Par l'analyse du spectre de luminescence de HS ($^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Pi$), Haaks a montré comme nous le verrons plus en détail, qu'une proportion constante et très faible de l'énergie en excès (2% seulement) est convertie en énergie de rotation du radical.

Le but des calculs qui vont suivre a été d'évaluer les énergies respectives des configurations électroniques excitées situées dans le domaine énergétique concerné, et d'analyser la surface de potentiel du premier état de symétrie A_1 dans la direction de dissociation SH + H.

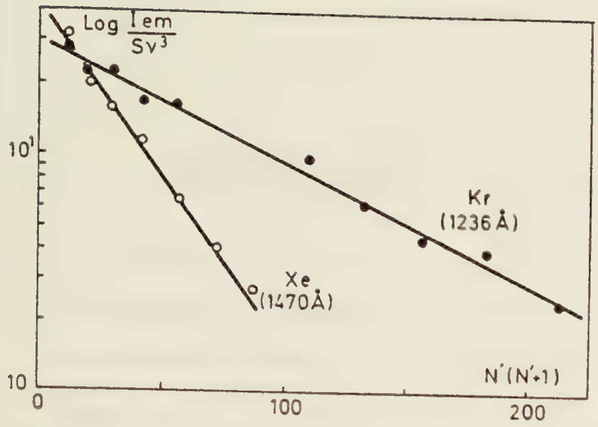


Fig. 32 : Intensité d'émission du fragment $SH(A^2\Sigma_1^+ v'=0)$ en fonction du nombre quantique de rotation $N'(N'+1)$ pour deux excitations différentes de H_2S.

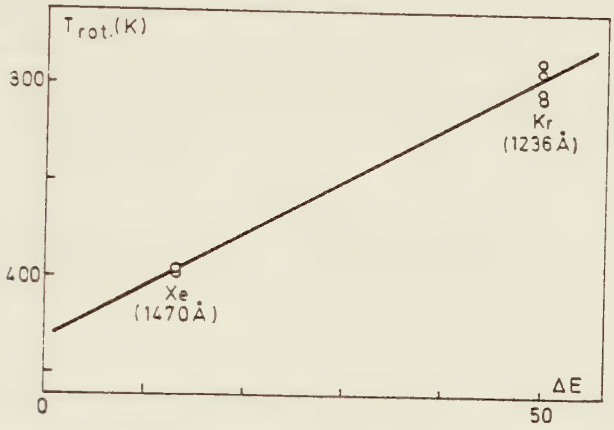


Fig. 33 : Variation de la température de rotation T_{rot} de $SH(A^2\Sigma^+)$ avec l'énergie en excès.

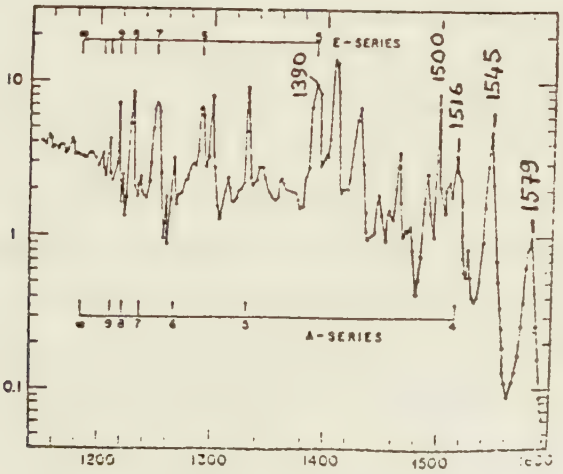


Fig. 34 : Spectre d'absorption de H_2S dans la région 1200-1600 Å

VI.1. PHOTODISSOCIATION DE H_2S ET EMISSION DE $SH(A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$.

L'excitation verticale de la molécule H_2S a été faite aux deux longueurs d'onde 1236 Å (Krypton) et 1470 Å (Xenon). Haaks a étudié la distribution d'intensité d'émission de la transition $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\ \Pi$ de HS. L'état $^2\Sigma^+$ de SH comme celui de OH est dans le cas b de Hund l'état $X^2\Pi$ étant cas a ; le type de transition est le même que pour OH. La distribution rotationnelle a été mesurée à partir de v' = o. On trace les courbes représentatives de la quantité $\log \frac{I_{em}}{S_{N'N''}\nu^3_{N'N''}}$ en fonction de N'(N'+1) où N' est le nombre quantique de rotation et $S_{N'N''}$ le facteur de Honl-London. Pour chacune des longueurs d'onde, Haaks obtient une droite, indiquant que la distribution est Boltzmannienne (fig. 32).

$$\frac{\log I_{em}}{S_{N'N''}\nu^3_{N'N''}} = A - \frac{B_v N'(N'+1)}{kT} hc$$

De la pente des droites, on peut tirer la température T, température de rotation.

L'énergie disponible ou en excès, à la transition verticale, est l'énergie comptée au-dessus de l'énergie de dissociation de la molécule (l'énergie de dissociation peut être évaluée par des mesures thermochimiques).

Cette énergie est convertie en excédent d'énergie potentielle, au point de contact de la surface de potentiel, et en énergie cinétique ; elle se transforme au cours de l'allongement d'une liaison SH, et devient, à la dissociation, énergie interne et de translation des fragments SH + H. Haaks a porté sur un graphique (fig.33) la température de rotation T_{rot} (°K) en fonction de ΔE l'énergie en excès correspondante, pour chacune des longueurs d'onde. Si on joint les deux points, on obtient une droite passant par le point $\Delta E = 0$ à l'origine des abcisses et $T \simeq 300$ °K, température ambiante. L'énergie de rotation RT est donc une fonction linéaire de ΔE.

$$RT = RT_o + \beta\Delta E$$

La pente β de la droite a conduit Haaks a évaluer la proportion constante et très faible d'énergie en excès qui est convertie en énergie de rotation du fragment.

$$\beta = \frac{RT - RT_o}{\Delta E} \simeq 2.3\ \%$$

VI.2. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION.

- premier état excité.

En absorption, on observe un continuum sans structure discrète de 1600 à 2100 Å avec un maximum à 1960 Å (2). Au-delà du continuum, le spectre présente des séries de Rydberg bien développées convergeant vers le premier potentiel d'ionisation à 10.47 eV (3) (4). L'une des séries (la série E) répond à l'expression :

$$\nu_o^n = 84\ 420 - \frac{R}{(n-2.04)^2} \quad (n = 5,6,7...14)$$

La première bande bien résolue (n=5) est la bande à 1390 Å (8.91 eV).

Les "term-values" de cette série sont étroitement reliés aux termes $(3p)^3(^4S)ns$ de l'atome de soufre, c'est-à-dire correspondant à la transition d'un électron venant d'une orbitale p sur un des niveaux s supérieur. L'orbitale p est, d'après Mulliken (5), une orbitale p portant une paire libre d'électrons. L'application de la formule pour le premier terme n = 4 conduit a un état non observé comme état discret, elle indique la valeur 55 900cm^{-1}, dans le continuum. A la transition d'un électron d'une orbitale non liante de type b_1, sur une orbitale s supérieure dont le caractère est essentiellement atomique,devrait correspondre un état électronique excité de géométrie d'équilibre voisine de celle du fondamental. Cependant, l'orbitale occupée la plus haute 4s, a une faible énergie et se trouve fortement influencée par le champ moléculaire ; elle interagit fortement avec les orbitales de liaison SH et la promotion d'un électron sur cette orbitale correspond à une configuration qui peut être de type dissociatif. Le continuum observé peut être attribué au premier terme de la série de Rydberg.

- états excités supérieurs.

Price classe certaines bandes qui suivent le continuum en 4 séries de Rydberg convergeant vers l'état fondamental de H_2S^+. Les deux séries les plus nettes sont la série E dont la formule vient d'être donnée et la série A correspondant à la formule :

$$\nu_o^n = 84\ 520 - \frac{R}{(n-1,57)^2} \quad (n = 4,5,6, \quad)$$

Les branches Q sont très aigües pour les deux séries. La structure rotationnelle des branches P et R est régulière et très ouverte et montre que le moment d'inertie change peu dans le passage de l'état fondamental à l'état excité concerné. Les bandes sont dûes à des excitations électroniques pures sans vibration comme c'est le cas pour l'excitation d'un électron à partir d'une orbitale non liante.

De plus, dans le spectre de D_2S, les bandes ne montrent pratiquement pas de déplacement par rapport au spectre de H_2S. C'est aussi le cas pour les bandes situées entre 1460 et 1600 Å qui ne peuvent donc pas être considérées comme des bandes de vibration. Dans cette zone, on a des bandes à 1500 Å, 1516 Å, 1545 Å (8.05 eV) et 1579 Å (7.85 eV)(fig. 34). Price avait tout d'abord interprété les bandes à 1545 Å et 1579 Å comme étant des bandes chaudes, puis en étudiant le spectre de D_2S, Price Teegan et Walsh (3) concluent que ces bandes correspondent à des transitions électroniques sans vibration mais ne les attribuent pas.

Pour la série A, une bande à 1516 Å rend bien compte de l'application de la formule pour n = 4. C'est l'état $\tilde{D}$ attribué en premier par Price. De considérations d'intensité de bandes, Watanabe (4) suggère que la bande observée à 1500 Å, plutôt que la bande à 1516 Å (8.20 eV), soit le premier membre des séries A, bien que la valeur 1516 Å s'accorde plus étroitement avec la formule. En supplément de toutes ces bandes, existent, spécialement dans la région 1400 - 1500 Å , des bandes qui n'ont pas été identifiées et pour lesquelles la structure rotationnelle n'a pas été analysée de façon précise. Il serait nécessaire de refaire l'analyse de spectres à haute résolution dans ce domaine.

VI.3. CORRELATIONS POUR LES PREMIERS ETATS EXCITES.

1°) Lorsque la molécule est coudée.

L'état fondamental $\tilde{X}$ $^1A_1$ de H_2S a la configuration $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2(4a_1)^2(2b_2)^2(5a_1)^2(2b_1)^2$ et corréle avec l'état fondamental $^2\Pi$ de HS dont la configuration est :

$$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 4\sigma^2 5\sigma^2 2\pi^3 \quad ^2\Pi \text{ de HS}$$

Dans le fondamental, l'angle d'équilibre est 93°. Le premier état excité $\tilde{A}$ $^1B_1$ a, en symétrie C_{2V} la configuration

$$\ldots(2b_2)^2(5a_1)^2(3pb_1)^1(4sa_1)^1 \quad \tilde{A}\ ^1B_1$$

et corrèle, comme l'état fondamental, avec les fragments SH($^2\pi$) + H(2S). Le caractère Rydberg de l'orbitale $4sa_1$ simplement occupée diminue au cours de l'allongement de la liaison et l'orbitale devient $1s_H$ de l'hydrogène dissocié, à très grande distance.

Pour le deuxième état excité deux configurations sont possibles :

Configuration (I) $\ldots(2b_2)^2(5a_1)^2(2b_1)^1(4pb_1)^1 \quad ^1A_1$

Configuration (II)$\ldots(2b_2)^2(5a_1)^1(2b_1)^2(4sa_1)^1 \quad ^1A_1$

Le deuxième état excité $\tilde{B}$ $^1A_1$ corrèle avec l'état excité $^2\Sigma^+$ de HS (de configuration ... $4б^2 5б^1 2\pi^4$).

Comme dans H_2O, il existe un état excité $^1B_2$ correspondant à la transition d'un électron de l'orbitale occupée la plus haute de symétrie b_2, vers la première orbitale virtuelle de symétrie a_1.

$$\ldots(2b_2)^1(5a_1)^2(2b_1)^2(4sa_1)^1 \quad ^1B_2$$

A l'allongement de la liaison SH, en symétrie C_S, l'état $^1B_2$ devient un

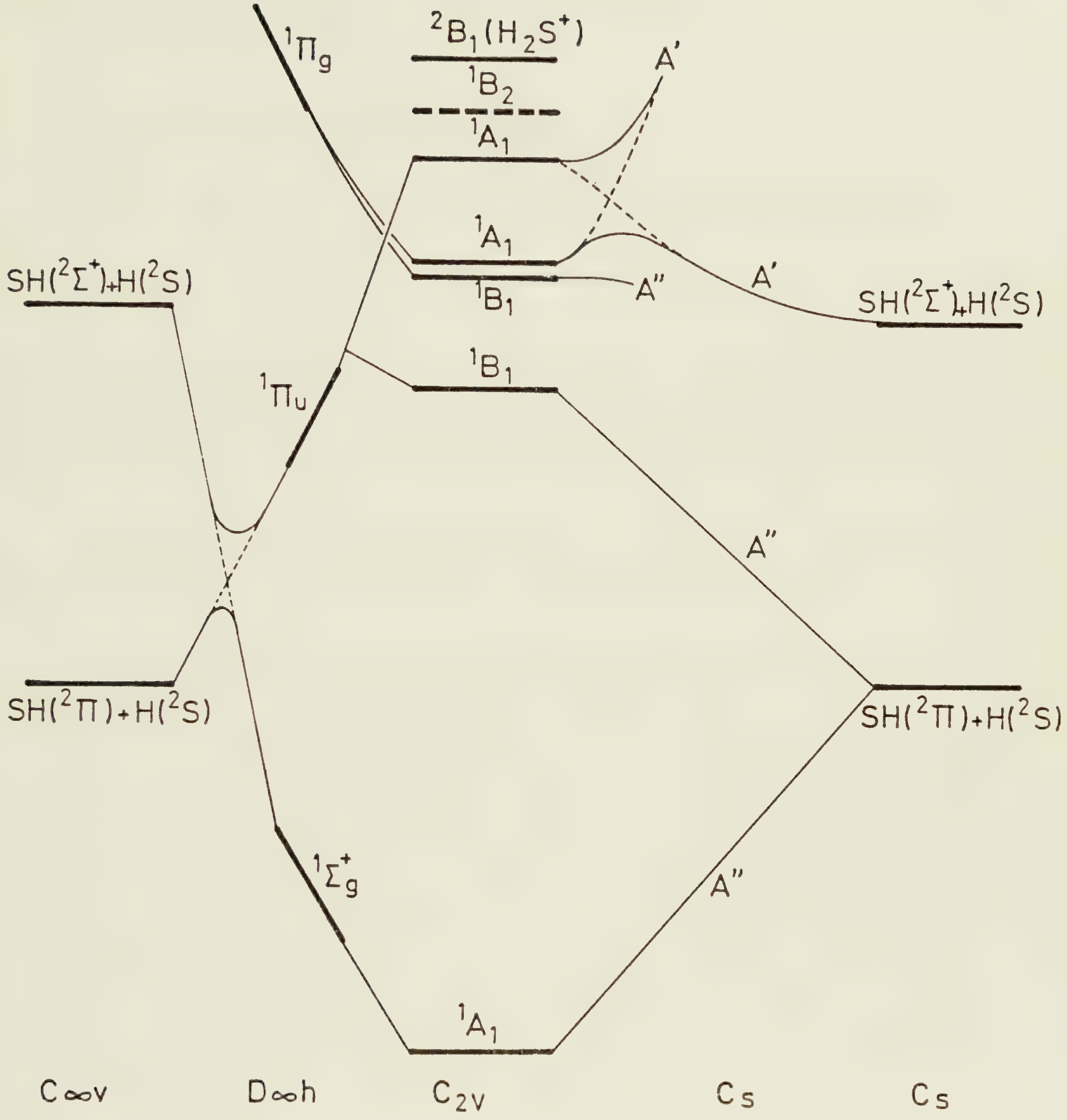


Fig. 35 : Diagramme de corrélation de H_2S.

état $^1A'$ et corrèle avec le $^2\Sigma^+$ de HS s'il est plus bas en énergie que l'état $^1A_1$ de configuration I ou II.

2°) Lorsque la molécule est linéaire.

L'état fondamental a la symétrie Σ^+_g à la linéarité de la molécule :

$$...(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(2\pi_u)^4 \quad {}^1\Sigma^+_g$$

L'orbitale $2pa_1$ perd son caractère hybridé et devient orbitale 1π dégénérée avec l'orbitale $2pb_1$. De même les orbitales $3pa_1$ et $3pb_1$ sont dégénérées en orbitales $2\pi_u$ perpendiculaires à l'axe de la molécule. Les orbitales $3\sigma_g$ et $2\sigma_u$ correspondent respectivement aux orbitales $3sa_1$ et $3pb_2$ en C_{2V}.

Le premier état excité de configuration $...(2\pi_u)^3(4\sigma_g)$ $^1\Pi_u$ corrèle, comme lorsque la molécule est coudée, avec l'état fondamental $^2\Pi$ de HS.

Les deux configurations susceptibles de représenter le deuxième état excité deviennent $...(2\pi_u)^3(3\pi_u)$ $^1\Pi_g$ pour la configuration (I) et $...(2\pi_u)^3(4\sigma_g)$ $^1\Pi_u$ pour la configuration (II). On remarque que la configuration (II) est dégénérée avec le premier état excité, à la linéarité de la molécule et corrèle vers le fondamental de SH, tandis que la configuration (I) corrèle avec un état excité supérieur de SH. Ainsi comme pour H_2O, le deuxième état excité $^1A_1$ (A'en C_s) corrèle avec l'état excité $^2\Sigma^+$ de SH, tandis que l'état fondamental (A' en C_s) corrèle avec le fondamental de SH, les configurations correspondantes ayant une forte interaction entre elles; à la linéarité de la molécule, la section de potentiel de l'état excité $^1\Pi_u$ croise la section de l'état fondamental $^1\Sigma^+_g$ au point de contact de l'intersection conique formée par les surfaces de potentiel des deux états.

3°) Le deuxième état excité de symétrie B_1.

Les orbitales de Rydberg dans H_2O respectent l'ordre énergétique suivant :

$3sa_1$, $3pa_1$, $3pb_1$, $3pb_2$, $4sa_1$, 3d.

On peut penser que dans H_2S, l'ordre des orbitales est analogue :

$4sa_1$, $4pa_1$, $4pb_1$, $4pb_2$

L'état de configuration $...(3pb_1)^1(4pa_1)^1$ $^1B_1$ doit avoir une énergie de transition légèrement inférieure à celle de l'état de configuration I. $...(3pb_1)^1(4pb_1)^1$ $^1A_1$. A la linéarité de la molécule, la configuration de l'état $^1B_1$ devient $...(2\pi_u)^3(3\pi_u)$ $^1\Pi g$, configuration dégénérée avec la configuration I.

Les résultats des corrélations de H_2S sont résumés dans le diagramme (fig.35) dans lequel on a choisi de représenter l'état de configuration (I) (Π_g en $D_{\infty}h$) au-dessous de l'état de configuration (II) (Π_u en $D_{\infty}h$) ; les sections de potentiel $^1\Pi u$ et $^1\Sigma_g^+$ lorsque la molécule est linéaire se coupent sur la gauche du diagramme.

VI.4. CALCUL DE LA SURFACE DU PREMIER ETAT EXCITE DE SYMETRIE A_1.

1°) Calculs antérieurs pour la molécule H_2S.

R. Moccia (6) a calculé une fonction d'onde pour l'état fondamental de H_2S en utilisant une base de fonctions de Slater à un centre, de même V.E. Banyard et coll en utilisant l'approximation de l'atome uni (6). Plus récemment, un calcul al initio par la méthode LCAO-MO-SCF a été fait par Boer et Lipscomb (7) avec une base minimum d'orbitales atomiques de Slater. Dans ce calcul, les valeurs des exposants ζ atomiques utilisées pour le soufre, sont les valeurs données par Clementi (8) ; l'orbitale 3d a été rajoutée et son exposant optimisé.

Palmieri et coll. (9) ont tout récemment calculé par des méthodes non empiriques, les fonctions d'onde pour le fondamental et les premiers états excités de sulfure dont H_2S, et ont utilisé des bases de gaussiennes contractées (CGTO). Pour H_2S qui est utilisée comme molécule de référence, ils ont fait aussi un calcul plus poussé avec une base "proche d'Hartree-Fock" de type double ζ ; dans les calculs de Palmieri, la base utilisée contient une représentation des orbitales 3d et 4s du soufre mais l'orbitale 4p du soufre ne figure pas dans la base.

2°) Méthode de calcul.

On a utilisé la méthode LCAO MO SCF avec la base d'orbitales atomiques de type Slater , utilisée par Boer et Lipscomb, et augmentée des orbitales 4 s et 4p. Pour le calcul SCF à couches ouvertes, on a employé la méthode de Nesbet de restriction de symétrie et d'équivalence (10) (Programme de Stevens). Comme on l'a vu, les configurations pouvant être attribuées au premier état excité de symétrie A_1 sont :

Configuration I $\ldots(2b_2)^2(5a_1)^2(3pb_1)^1(4pb_1)^1\ {}^1A_1$

Configuration II $\ldots(2b_2)^2(5a_1)^1(3pb_1)^2(4sa_1)^1\ {}^1A_1$

Pour déterminer l'exposant de l'orbitale atomique 4s, on a fait un calcul SCF avec la configuration II, les orbitales atomiques 3d et 4p étant retirées de la base, et on a optimisé l'énergie de la configuration II par rapport à l'exposant de l'orbitale 4s après un calcul CI contenant cette configuration et le fondamental. L'orbitale 4p a été optimisée de la même façon en faisant un calcul SCF la configuration I , les orbitales 4s et 3d étant retirées de la base, et un calcul CI contenant la configuration I et le fondamental.

Orbitales atomiques	$\zeta's$
1s	15.5409
2s	5.3144
2p	5.9885
3s	2.1223
3p	1.8273
3d	1.70
4s	0.7549
4p	0.5275

Tableau 12: Base d'orbitales atomiques pour le soufre.

Le Tableau 12 indique les valeurs des exposants. Pour décrire séparément les états correspondants à chacune des configurations I et II on a fait un calcul SCF avec chacune d'entre elles. Pour obtenir les configurations électroniques du calcul CI, on a pris en considération les promotions électroniques de toutes les orbitales occupées excepté les quatre plus basses, sur toutes les orbitales virtuelles a' et a''. On a gardé toutes les configurations résultant de l'excitation simple des configurations

I, II et ...$(2b_2)^1(4sa_1)^1$ $(^2B_2)$, ainsi que celles résultant de la double excitation de l'état fondamental. La configuration $^1B_2$ ($^1A'$ en symétrie C_s) devient dominante aux grandes distances SH. On a alors testé aux petites, moyennes et grandes distances de SH, toutes les associations possibles de ces promotions électroniques qui conduisent à des configurations di ou tri-excitées. On les inclut dans le CI lorsqu'elles contribuent par le coefficient dans la fonction d'onde CI pour plus de 1%. Le CI est formé de 138 déterminants. On a calculé un certain nombre de sections de surface des deux configurations des états $^1A_1$. Pour chacune d'entre elles, on a fixé des valeurs particulières de l'angle de liaison HSH et de la distance HS, tandis que l'autre distance HS varie.

Le long de la section correspondant à l'angle d 'équilibre 93° du fondamental, on a optimisé l'exposant de l'orbitale 1s de l'hydrogène dissocié, par rapport à l'énergie de la configuration I pour les courtes distances HS et par rapport à l'énergie de la configuration II pour les grandes distances SH, selon celle des configurations qui est la plus basse en énergie. La figure 36 présente la variation de l'exposant que l'on a gardé semblable pour les autres sections.

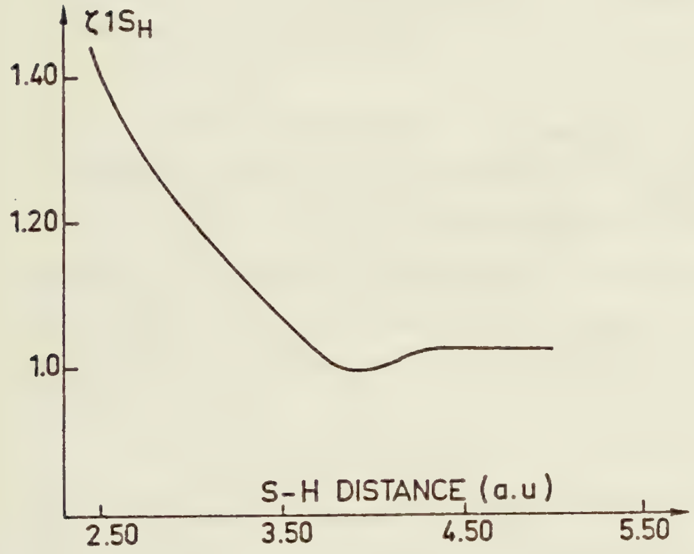


Fig. 36 : Variation de l'exposant de l'orbitale 1s de l'hydrogène en fonction de la distance SH le long de la section à 93°.

HS(u.a)	2.50	2.80	3.10	3.40	3.70	4.0	4.3	4.6	5.0
ζ_{1s_H}	1.402	1.272	1.172	1.098	1.040	0.992	1.027	1.027	1.027

Tableau 13: Variation de l'exposant ζ_{1s_H} de l'orbitale 1s de l'hydrogène avec la longueur de liaison SH.

L'exposant ζ_{1s} est minimum quand la distance HS = 4 0 u.a., c'est-à-dire quand l'orbitale 1s de l'hydrogène atteint l'orbitale diffuse 4s du soufre dont le rayon est environ 5.0 u.a.

3°) Energies à l'équilibre et à la dissociation - Forme de la surface.

Les énergies calculées d'excitation verticale pour les configurations (I) et (II) sont respectivement 5.88 eV et 8.20 eV donnant un écart énergétique d'environ 2.3 eV. Le calcul CI ne change pas cet écart et abaisse l'énergie de chaque état d'environ 1 eV.

La figure 38 présente les sections calculées de l'état correspondant à la configuration II. La surface est analogue à la surface calculée de l'état $\tilde{B}^1A_1$ de H_2O(11). Il y a une interaction forte avec la configuration du fondamental, traduit par l'existence d'un minimum aux distances moyennes de HS, qui devient plus profond lorsque l'angle approche de 180°. A la linéarité, il y a une intersection conique entre les surfaces des deux états.

L'état correspondant à la configuration I est un état lié dont l'énergie croît avec l'accroissement de l'angle et celui d'une liaison. L'excitation d'un électron de l'orbitale de Rydberg $3pb_1$ sur l'orbitale de même type $4pb_1$, n'affecte pas le coeur de la molécule et l'angle d'équilibre est sensiblement le même que celui du fondamental (93°5 environ).

A cause de changement de configuration dominante, (voir tableaux 15-a-b-c dans l'appendice) à des distances HS plus grande que 4.0 u.a,les configurations du calcul CI sont moins adaptées qu'à l'équilibre et rendent

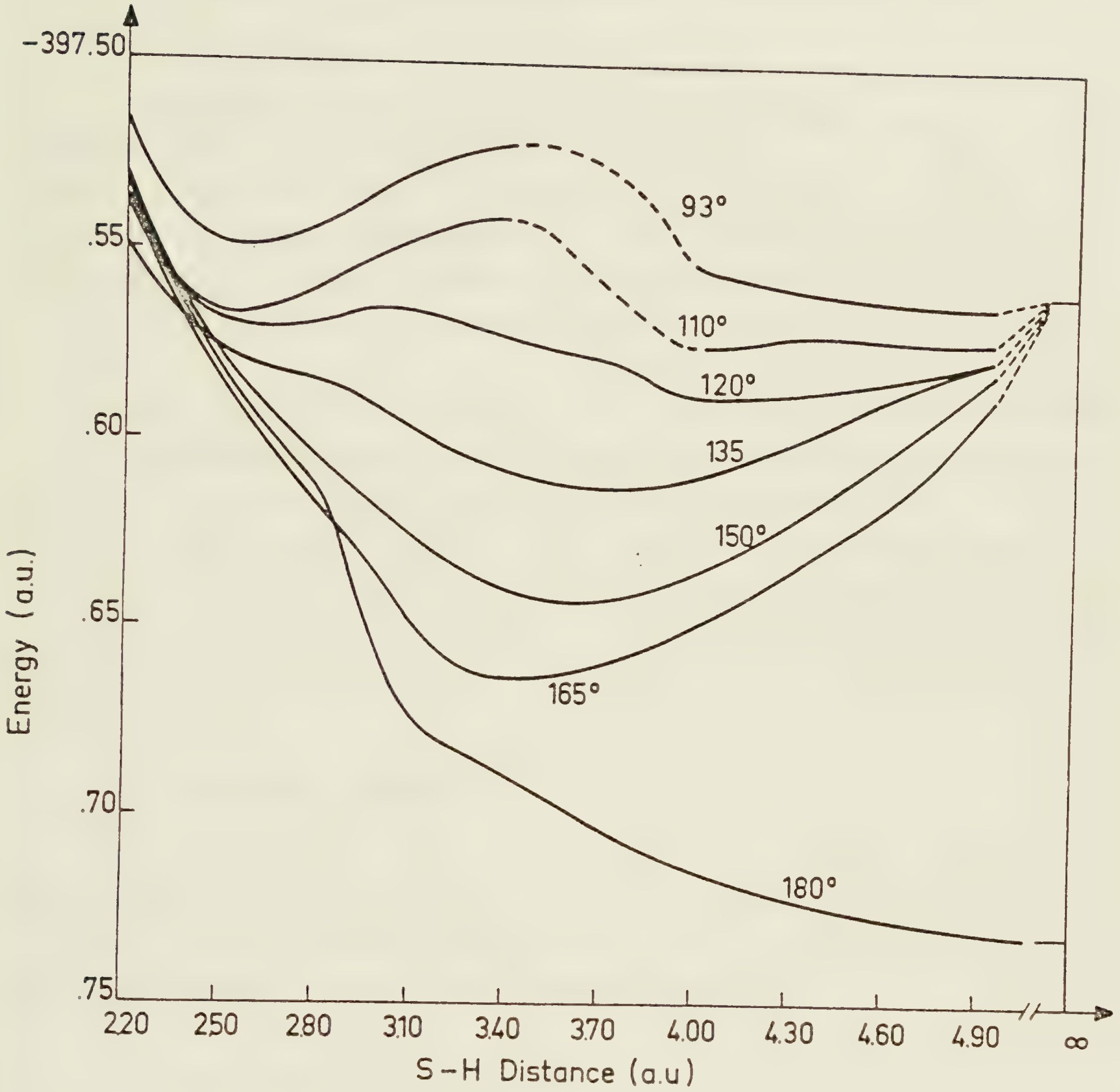


Fig. 38 : Surface calculée de potentiel de l'état $^1A_1$ de configuration II ...$(^5a_1)^1(3pb_1)^2(4sa_1)^1$ de H_2S dans la direction SH + H.

moins bien compte de l'énergie de corrélation. La surface est légèrement distordue.

Pour estimer l'énergie de la molécule, à une distance proche de la dissociation, on a calculé l'énergie de la configuration II pour l'une des liaisons égale à 10 u.a et l'autre à 2.68 u.a. (1.42 Å étant la distance internucléaire HS dans l'état excité $^2\Sigma^+$ de HS). L'énergie calculée totale obtenue après le CI est -397.560 u.a.(7.88 eV au-dessus du fondamental) dans l'état excité et -397.730 u.a.(3.26 eV) dans le fondamental.

L'énergie calculée des produits $H(^2S)$ + HS $(B^2\Sigma^+)$ est -397.470 u.a.(10.33eV).

Une estimation de l'énergie de dissociation dans le fondamental a été faite par Dibeler et Liston (12) par des mesures thermochimiques : D_0(HS-H) = 89.3 ± 0.7 kcal mole^{-1} (3.87 ± 0.03 eV). L'énergie de transition $X^2{}^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma^+$de HS est donnée par la mesure de la transition 0-0 à 30 770cm^{-1} (3.81 eV) (13). Les valeurs calculées sont en assez bon accord avec les valeurs expérimentales, si on tient compte du fait que la précision de la méthode est d'environ 1 eV.

4°) La fonction d'onde.

La fonction d'onde obtenue par le calcul SCF pour l'état fondamental est analogue à la fonction donnée par Boer et Lipscomb. La fig. 37 montre la variation avec l'ouverture de l'angle des énergies ε des orbitales moléculaires. Les caractères des orbitales à 90° sont les suivants :

$$2b_1 = 1.0\ (3pb_1) + 0.2\ (2pb_1)$$
$$5a_1 = 0.7\ (3pa_1) - 0.5\ (3s) + 0.2\ (1s_H + 1s_H)$$
$$2b_2 = 0.6\ (3pb_2) + 0.2\ (2pb_2) - 0.4\ (1s_H - 1s_H)$$

Le caractère de l'orbitale liante $2b_2$ reste constant, et son énergie varie très peu avec l'angle. L'orbitale $5a_1$ est une combinaison liante $\psi + 1s_H + 1s_H$ où ψ est une orbitale hybride $3pa_1$ - 3s de l'atome de soufre, et $1s_H$ est l'orbitale centrée sur chacun des hydrogènes. L'orbitale occupée la plus haute $2b_1$ est l'orbitale $3pb_1$ pure du soufre, dirigée perpendiculairement

au plan de la molécule.

Lorsque la molécule s'ouvre, l'énergie de l'orbitale $5a_1$ croît fortement, le caractère hybride disparait, conduisant à une orbitale de Rydberg pure 3p. A 180°, les orbitales $3pa_1$ et $3pb_1$ deviennent les orbitales π dégénérées.

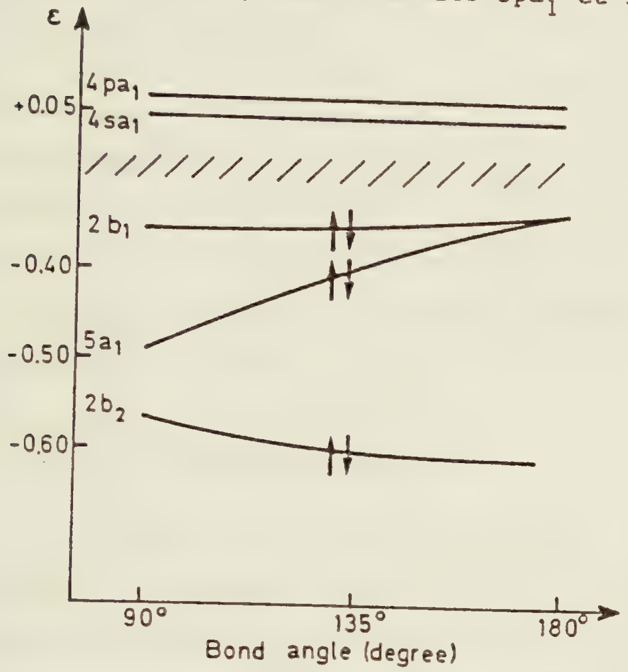


Fig. 37 : Energies calculées des orbitales en fonction de l'angle de liaison.

Après l'addition dans la base des orbitales optimisées 4s et 4p, les énergies des orbitales virtuelles $4sa_1$, $4pb_1$, $4pb_2$ et $4pa_1$ sont toutes voisines de 0.05 u.a. Ces orbitales virtuelles obtenues par un calcul SCF sur le fondamental, décrivent mal les orbitales des états excités de la molécule. Cependant, il est clair que, quand la molécule est coudée, l'excitation d'un électron de l'orbitale $3pb_1$ sur $4pb_1$ est plus facile énergétiquement que celle d'un électron de l'orbitale profonde $3pa_1$ sur l'orbitale $4sa_1$.

Ainsi, à la géométrie d'équilibre, l'état de configuration (I) a une énergie plus basse que l'état de configuration (II). Les orbitales $3pa_1$ et $3pb_1$ se rapprochent lorsque l'angle croît, les excitations électroniques ci-dessus deviennent compétitives et les positions relatives des énergies des deux configurations sont inversées. Pour tout angle, les orbitales $5a_1(3pa_1)$ et $2b_1(3pb_1)$ sont des orbitales paires libres. Les excitations électroniques $3pa_1 \rightarrow 4sa_1$ et $3pb_1 \rightarrow 4pb_1$ sont analogues aux excitations $2pa_1 \rightarrow 3sa_1$ et $2pb_1 \rightarrow 3pb_1$ de H_2O. Les angles d'équilibre de H_2S et H_2O dans le fondamental sont tous les deux proches de 90° mais l'énergie de l'orbitale hybride a_1 ($5a_1$ pour H_2S, $3a_1$ pour H_2O) varie fortement dans cette région. La raison principale de l'apparition dans H_2S de la configuration $...(3pb_1)^1(4pb_1)^1$ à une énergie inférieure à celle de la configuration $...(3pa_1)^1(4sa_1)^1$ (analogue à la configuration de l'état $\tilde{B}^1A_1$ de H_2O) est la forme très coudée de la molécule H_2S dans le fondamental.

Palmieri et ses collègues ont calculé les orbitales virtuelles $6a_1$, $3b_2$ et $7a_1$ respectivement à 0.019, 0.221 et 0.286 u.a., mais n'ont pas trouvé d'orbitale b_1 à une énergie inférieure à 0.30 u.a ; d'autre part, ils ont trouvé que l'orbitale $7a_1$ représente essentiellement l'orbitale atomique 5s du soufre. L'introduction de l'orbitale 4p dans notre calcul cause un abaissement de l'énergie des orbitales $7a_1$ et $3b_1$ qui ont respectivement le caractère $4pa_1$ et $4pb_1$. On remarque qu'introduire l'orbitale 3d n'altère que très peu l'énergie et le caractère des premières orbitales virtuelles. Selon Palmieri, l'ordre énergétique des transitions électroniques est le suivant : $2b_1 \rightarrow 6a_1$ (état $\tilde{A}^1B_1$) $5a_1 \rightarrow 6a_1$ (configuration II) et $2b_1 \rightarrow 7a_1$ (état $^1B_1$) tandis que notre calcul montre que les deux transitions $3pb_1 \rightarrow 4pa_1$ et $3pb_1 \rightarrow 4pb_1$, qui n'ont pas été considérées par Palmieri, ont des énergies se trouvant entre celles des deux transitions $2b_1 \rightarrow 6a_1$ et $5a_1 \rightarrow 6a_1$.

5°) <u>Critique du calcul.</u>

L'efficacité du CI, avec la base minimum utilisée, et les configurations testées, est maximum. Pour une meilleure étude des états excités, une base étendue conduisant à un plus grand nombre d'orbitales virtuelles, serait nécessaire. En conséquence, le CI serait aussi, plus important.

Il est difficile, compte tenu de la grossièreté du calcul, de confronter les énergies calculées aux énergies des bandes observées en absorption. L'énergie calculée de 5.9 eV pour la configuration I donnerait une bande située dans le continuum. L'énergie calculée de 8.2 eV pour la configuration II pourrait correspondre à l'une quelconque des bandes non attribuées : 1516 Å, 1545 Å et 1579 Å. Aussi, au lieu de situer les états excités de H_2S par rapport à l'état fondamental, est-il plus indiqué de les situer par rapport aux états expérimentalement connus de l'ion H_2S^+(14).

6°) <u>Energies de transition des états excités avec origine aux énergies des états de l'ion.</u>

Les structures électroniques des états de Rydberg sont semblables : l'électron le plus externe occupe une orbitale diffuse qui est liée au coeur

ion-positif de (n-1) électrons et n protons. Le coeur reste pratiquement inchangé pour une série de Rydberg totale et donc à la limite pour l'état de l'ion lui-même vers lequel la série converge. Par ailleurs, il ne peut y avoir que très peu d'énergie de corrélation associée à une orbitale de Rydberg puisqu'elle se trouve dans une région de l'espace distincte des autres orbitales SCF. Ainsi, en général, les positions relatives des états de Rydberg sont bien décrites par l'approximation SCF seule.

On situera les énergies des états excités de H_2S de même séries de Rydberg par rapport à l'énergie de l'état de l'ion H_2S^+ vers lequel ils convergent par un calcul SCF seul fait sur tous ces états.

Les états de Rydberg de H_2S convergeant vers l'état fondamental $...(3pa_1)^2(2b_1)^1 \ \tilde{X}\ ^2B_1$ de H_2S^+ correspondent à l'excitation d'un électron de l'orbitale $2b_1$, vers les orbitales de Rydberg dont l'ordre d'apparition est $4sa_1$, $4pa_1$, $4pb_1$, $4pb_2$, si on admet l'analogie avec les états de Rydberg de H_2O. La configuration $...(3pa_1)^1(2b_1)^2(4sa_1)^1$ (état $^1A_1$ de H_2S) est le premier membre de séries de Rydberg convergeant vers le premier état excité $\tilde{A}^2A_1$ de H_2S^+ dont la configuration est $...(3pa_1)^1(2b_1)^2$. Les résultats des calculs SCF sont donnés dans le tableau 14.

Molécule	Configurations	Energie SCF (u.a)	Energie calc* (eV)	Energie exp. (eV)
H_2S^+	$...(3pa_1)^2(3pb_1)^1 \ ^2B_1$	- 397.5243	10.47	10.47
H_2S	$...(3pb_1)^1(4pb_1)^1 \ ^1A_1$	- 397.6025	8.34	-
	$...(3pb_1)^1(4pa_1)^1 \ ^1B_1$	- 397.6097	8.15	8.26
	$...(3pb_1)^1(4sa_1)^1 \ ^1B_1$	- 397.6493	7.07	6.93
H_2S^+	$...(3pa_1)^1(3pb_1)^2 \ ^2A_1$	- 397.3949	13.32	13.32
H_2S	$...(3pa_1)^1(4sa_1)^1 \ ^1A_1$	- 397.5181	9.97	-

* les états $^2B_1$ et $^2A_1$ de H_2S^+ sont arbitrairement ajustés à 10.47 et 13.32 eV respectivement.

Tableau 14 : Energies SCF calculées des configurations excitées les plus basses de la molécule H_2S, et des premiers états excités de l'ion H_2S^+. L'énergie de transition calculée $^2B_1 \rightarrow {}^2A_1$ de H_2S^+ est 3.52 eV (2.85 eV expérimentalement).

On peut placer les séries convergeant vers l'état fondamental $^2B_1$ de H_2S^+ par rapport à cet état (partie gauche du diagramme, figure39). La partie droite du diagramme contient l'état de configuration (II) et le premier état excité $^2A_1$ de H_2S^+ vers lequel il converge, l'un replacé par rapport à l'autre. L'écart énergétique entre les deux états électroniques de H_2S^+, pour un angle de liaison de 93° est donné par le maximum d'intensité de la transition observée correspondant à $\nu'_2 = 5$ à la fréquence de 23 054 cm^{-1} (2.85 eV) (14). La figure 39 montre les positions relatives de tous les états de Rydberg cités dans le tableau.

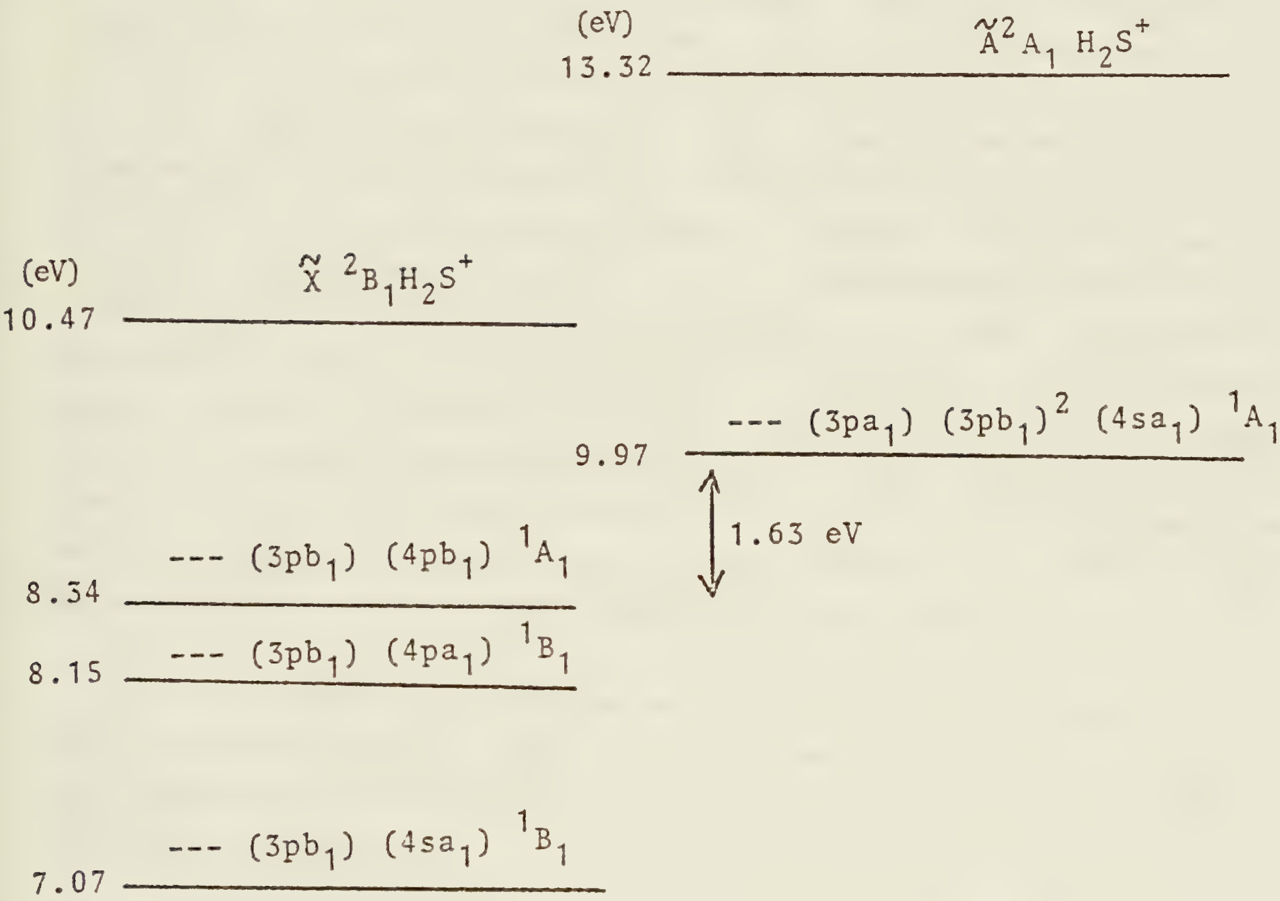


Fig. 39 : Positions relatives des premiers états de Rydberg de H_2S et des états $\tilde{X}^2B_1$ et $\tilde{A}^2A_1$ de H_2S^+.

La différence d'énergie calculée entre les configurations I et II est alors 1.63 eV. L'énergie calculée de 7.07 eV pour l'état de configuration $(3pb_1)(4sa_1)$ $^1B_1$ est comparable à la valeur expérimentale de 55 900cm^{-1} (6.93 eV) obtenue pour le premier terme des séries E de Price (formule de Rydberg) qui correspond au continuum. L'énergie calculée de 8.15 eV pour l'état $^1B_1$ de configuration $...(3pa_1)^2(3pb_1)^1(4pa_1)^1$ doit être comparée à l'énergie 8.26 eV de la bande (1500 Å) obtenue par Watanabe.

Lorsque l'écart énergétique entre les deux configurations est corrigé, on peut dessiner la surface adiabatique de plus basse énergie du premier état excité de symétrie A_1 dans la représentation par des lignes isoénergétiques (fig. 40). On a distingué par des signes - ou + les inflexions en creux ou en relief. Il est intéressant de faire une étude comparée des surfaces de H_2O (fig. 41) et de H_2S. Elles ont en commun un large creux en forme de cône symétrique par rapport à la direction 180° de l'angle. Pour H_2O, l'énergie calculée à 105° est pratiquement la même que l'énergie calculée de dissociation (-75.666 u.a par rapport à -75.697 u.a) (1). A la géométrie d'équilibre du fondamental de H_2S (93°), l'état de configuration I se trouve à une énergie beaucoup plus basse que l'énergie calculée de dissociation (1.36 eV de différence). Tout près du minimum, cet état est stable et la vibration de bending n'est pas favorisée alors qu'elle est fortement excitée dans H_2O. La barrière dans la direction de liaison SH ne permet pas la dissociation à 93°, mais une vallée de dissociation apparaît pour un angle légèrement plus grand. La principale différence avec H_2O est la présence de cette vallée.

En écrivant la loi de conservation du moment angulaire autour du centre de masse placé sur l'atome de soufre, Haaks (1) exprime le rapport de l'énergie de rotation finale de SH, et de l'énergie en excès, en fonction du paramètre d'impact :

$$\left(\frac{b \sin \gamma}{r_e}\right)^2 = \frac{E_{rot}}{\Delta E_{excès}}$$

où l'angle γ est l'angle entre l'axe SH et la direction du vecteur vitesse de l'atome d'hydrogène à la dissociation. La valeur de ce rapport, tiré des expériences conduit à une valeur d'environ 10° pour γ. (Thèse de Haaks)

Ceci est en très bon accord avec la direction de la vallée de dissociation de la surface calculée. La vallée peut être empruntée soit à la première ouverture de l'angle, soit après les oscillations dans la régionde l'intersection conique, si l'énergie cinétique est suffisante. Le faible taux d'énergie en excès convertie en énergie de rotation du radical HS, peut être rapproché de ce que le pourcentage de trajectoires oscillant à travers l'intersection conique est probablement faible ; une trajectoire de cette sorte serait accompagnée par une large ouverture de l'angle et conduirait à une excitation rotationnelle élevée du fragment HS.

En conclusion, l'apparition de la vallée qui n'existe pas dans H_2O, est la raison essentielle pour laquelle les trajectoires actives, capables d'induire de l'énergie de rotation dans le fragment, sont beaucoup moins nombreuses dans H_2S que dans H_2O, le résultat est qu'un faible taux (seulement 2%)de l'énergie en excès est convertie en énergie interne.

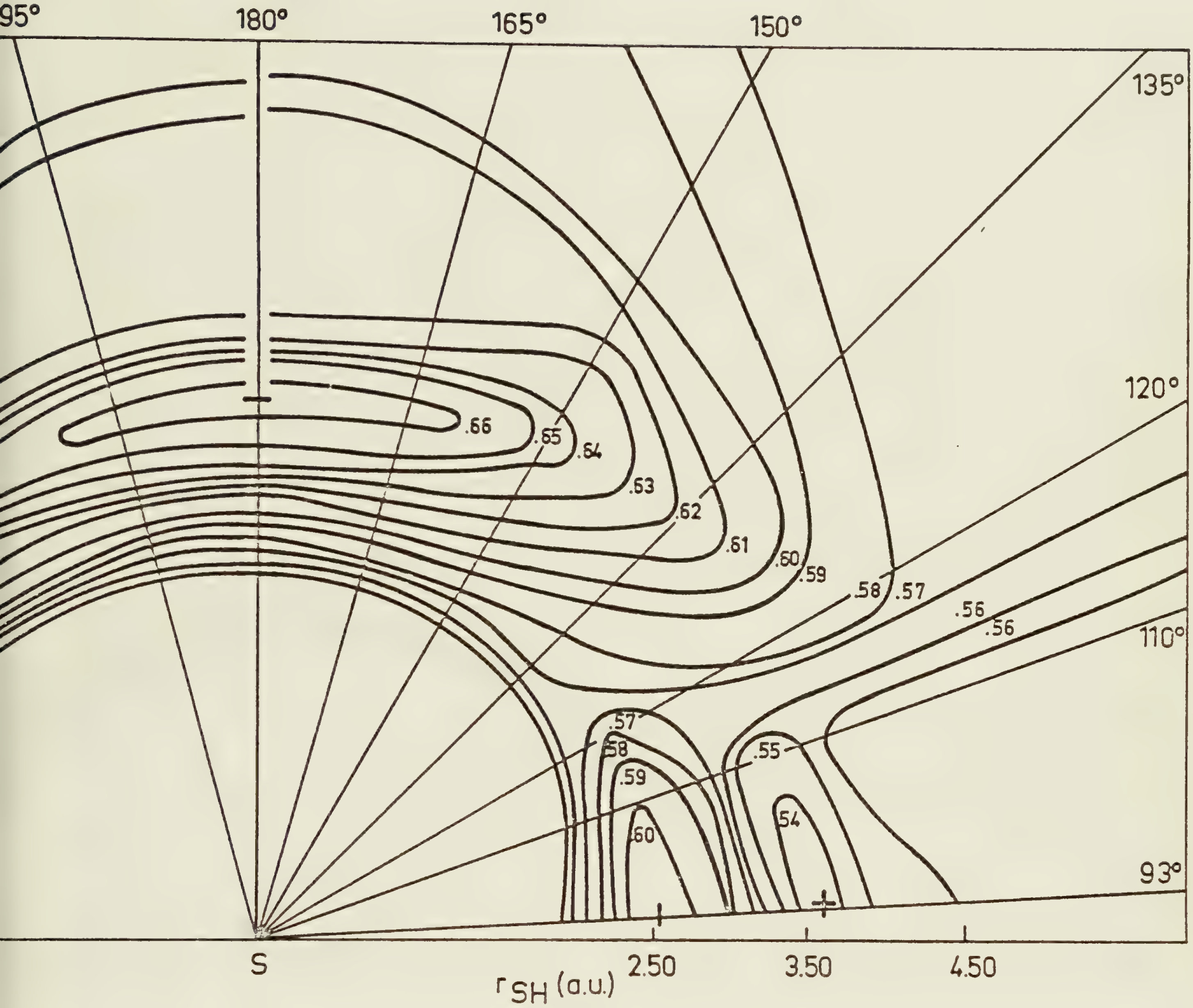


Fig. 40 : Surface d'énergie potentielle du plus bas état excité de symétrie A_1 de H_2S, pour la dissociation en SH + H.

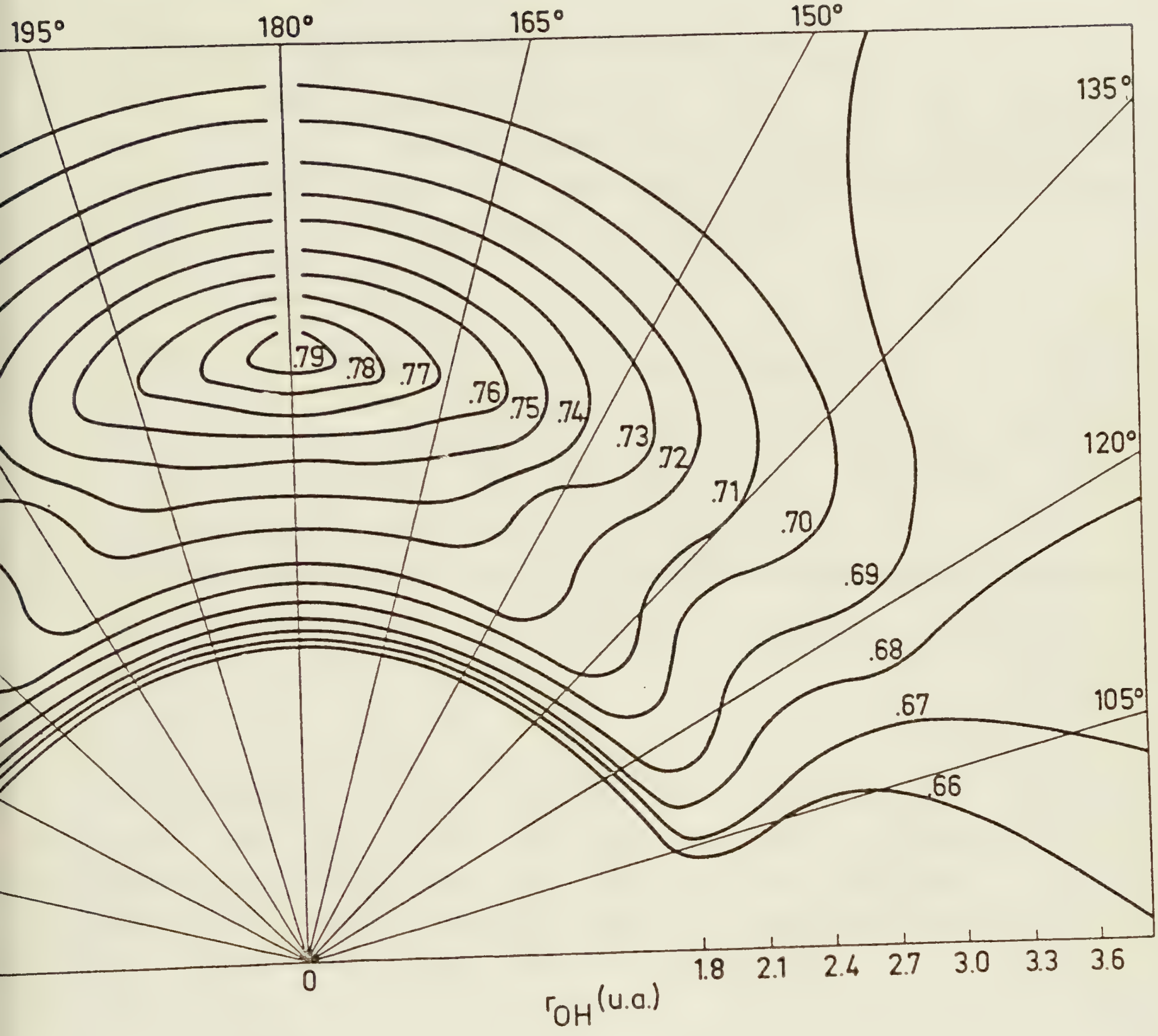


Fig. 41 : Surface d'énergie potentielle de l'état excité $\tilde{B}^1A_1$ de H_2O pour la dissociation en OH + H.

SH(u.a.)	2.20	2.5096	2.80	3.10	3.40	3.70	4.0	4.3	4.6	4.9
93°	. 6023	. 6337	. 6255	.5974	.5661	.5384	.5546	.5585*	5623*	.5648*
100°	. 6016	. 6323	. 6240	.5965	.5653	.5397	.5607	.5636*	5663*	.5679*
110°	. 5920	. 6249	. 6130	.5889	.5605	.5480	5708^{II}	5722*	5732*	.5730*
120°	. 5770	. 6060	. 5978	.5793	.5736^{II}	.5787^{II}				
135°	. 5492	.57710								
150°	. 5083	.5627^{II}								

Tableau 3a : ⋆ énergie dont la configuration prédominante est :

$\ldots(3pb_2)^1(3pa_1)^2(3pb_1)^2(4sa_1)^1\ {}^1B_2$ ($^1A'$en Cs)

II : énergie dont la configuration prédominante est

config.II $\ldots(3pa_1)^1(3pb_1)^2(4sa_1)^1\ {}^1A_1$

(la partie entière des énergies est - 397.0).

Première valeur propre, solution du CI, au-dessus du fondamental par un calcul SCF de $\ldots(3pb_1)^1(4pb_1)^1\ \ {}^1A_1$ config. (I).

(la configuration (I) est prédominante pour les nombres non indexés).

	2.20	2.5096	2.80	3.10	3.40	3.70	4.0	4.3	4.6	4.9
93°	.5158	.5486	.5444	.5296	.5219	.5242	.5132	.4918^{I}	.4775^{I}	.4716^{I}
100°	.5269	.5577	.5534	.5384	.5306	.5298	.5127	.4910^{I}	.4763^{I}	.4703^{I}
110°	.5354	.5670	.5599	.5475	.5416	.5286	.5096^{I}	.4881^{I}	.4734^{I}	.4678^{I}
120°		.5689	.5694	.5663	.5524^{I}	.5274^{I}	.5034^{I}	.4828^{I}		
135°	.5369	.5628								
150°		.5390^{I}								

Tableau 3 (b) :

Deuxième valeur propre, solution du CI, au-dessus du fondamental par un calcul SCF de la configuration (I)$\ldots(3pb_1)^1(4pb_1)^1\ {}^1A_1$.

(La configuration (II)$\ldots(3pa_1)^1(4sa_1)^1$ est prédominante pour les nombres non indexés).

I : configuration (I) prédominante.

	2.20	2.5096	2.80	3.10	3.40	3.70	4.0	4.3	4.6	4.9	10.0
93°											
100°				SCF non convergeant							
110°							.5753	.5728	.5694	.5654	
120°							.5881	.5829	.5846	.5780	
135°			.5846	.5983	.6095	.6135	.6099	.6004	.5887	.5771	5607
150°	.5318	.5795	.6043	.6258	.6396	.6426	.6353	.6211	.6032	.7300	
165°	.5356	.5864	.6180	.6500	.6621	.6360	.6188	.6141	.6180	.7260	
180°	.5331	.5836	.6136	.6755	.6894	.5959	.5581	.7220	.7371	.7300	

Tableau 3(c) - Première valeur propre, solution du CI, au-dessus du fondamental par un calcul SCF de la configuration (II)...$(3pa_1)^1(3pb_1)^2(4sa_1)^1$. $^1A_1$

REFERENCES.

1. Haaks, Thesis, Bonn 1972,
2. W.C. Price, J. Chem. Phys., 4, 147 (1936),
3. W.C. Price, J.P. Teegan and A.D. Walsh, Proc. Phys. Soc., London, sect. A, 201, 600 (1950),
4. Watanabe and Jursa, J. Chem. Phys., 41, 1650, (1964),
5. Mulliken, R.S. 1935 J. Chem. Phys. 3, 506,
6. R. Moccia, J. Chem. Phys., 40, 2186 (1964) ; K.E. Banyard and R.B. Hake, J. Chem. Phys., 41, 3221, (1964),
7. F.P. Boer and W.N. Lipscomb, J. Chem. Phys. 50, 989,(1969)
8. E. Clementi et D.L. Raimondi J. Chem. Phys. 38, 2686,
9. G.L. Bendazzoli, G. Gottarelli and P. Palmieri, J.A.C.S., 96, 11 (1974).
10. R.K. Nesbet, Proc. R. Soc., A 230, 312 (1955),
11. F. Flouquet and J.A. Horsley, J. Chem. Phys., 60, 3767 (1974),
12. V.H. Dibeler and S.K. Liston, J. Chem. Phys., 49 (2), 482 (1968)
13. Bun-Bann Diplôme d'études supérieures Orsay 1973
    D.A. Ramsay, J. Chem. Phys., 20, 1920 (1952),
14. G. Duxbury, M. Horani and J. Rostas, Proc. R. Soc, London, A331, 109-137 (1972).

CONCLUSION

Ces calculs ont montré que la dissociation des hydrures dans les premiers états excités de Rydberg, s'accompagne souvent de l'apparition d'une barrière de potentiel due au croisement évité de l'orbitale de Rydberg occupée la plus haute et d'une orbitale anti-liante. Ceci a été probablement un apport important dans l'étude de la photochimie des états de Rydberg.

L'essentiel de cette thèse réside dans la recherche sous tous ses angles, des conditions déterminant, pour une molécule XH_2 excitéepar impact de photons ou d'électrons, la conversion d'énergie disponible, en énergie interne des fragments ; nous nous sommes intéressés au cas original de la conversion majeure de l'énergie, en énergie de rotation du fragment XH. Notre travail a prouvé que la forme de la surface de l'état parent, (pour être plus précis, une diminution de l'énergie potentielle avec l'ouverture de l'angle), est essentiellement responsable du processus. On a vu l'importance du rôle des états excités voisins ; leur couplage avec l'état concerné peut modifier le rendement de formation des fragments s'ils corrèlent avec d'autre produits. Le cas extrême est, aux moyennes distances de XH, un changement de configuration pour l'état décrivant la surface adiabatique ; il peut se produire alors a une modification forte de l'aspect de la surface et une nouvelle voie de dissociation apparait comme dans le cas de H_2S.

Une étude plus approfondie du mécanisme de la formation d'énergie interne des fragments implique la connaissance des termes de couplages des vibrations de XH_2 entre elles et de la vibration-rotation le long des trajectoires. L'étude dynamique complète nécessitant un grand nombre de trajectoires répond à cette question.

A la transition Franck Condon, l'énergie en excès se répartit statistiquement dans les trois vibrations normales. Le traitement statistique peut se faire par l'utilisation de la fonction mathématique de probabilité de Wigner. Elle apparait sous forme de produit simple de probabilités à une dimension, pour chacun des trois oscillateurs normaux de vibration. Elle ne dépend que de l'énergie des oscillateurs. La fonction de Wigner permet aussi de définir des zones équi-

probables dans la région Franck-Condon, en vue de sélectionner un échantillonnage représentatif de conditions initiales, et donc de trajectoires. L'étude dynamique complète utilise alors la surface à trois dimensions qui a été calculée dans ce but avec un très grand nombre de points et décrite au paragraphe III.6.
En rendant compte de la statistique des conditions de départ, on obtient un jeu de trajectoires et des énergies de rotation de OH^* qui leurs sont associées en fin de réaction. La distribution d'énergie rotationnelle devrait être proche de la distribution expérimentale d'intensité de OH^*, produit par processus primaire.

Ce travail très vaste est en cours et actuellement très près d'aboutir.

THE DISSOCIATION OF NH_3 AND H_2O IN EXCITED STATES

J. A. HORSLEY and F. FLOUQUET
Laboratoire de Photophysique Moléculaire *, *Bâtiment* 213, *Faculté des Sciences*, 91-*Orsay*, *France*

Received 22 December 1969

For some lower-lying excited states of NH_3 and H_2O, ab initio SCF calculations indicate the presence of potential maxima in the paths leading to dissociation into NH_2 + H and OH + H. The occurrence of these maxima is probably connected with changes in the highest occupied molecular orbital during dissociation.

The first observed electronic transition in the absorption spectrum of ammonia consists of a long progression of bands at about 2 000 Å. Both vibrational [1] and rotational [2], [3] analyses of this system have been carried out (for ND_3). This work has established that the molecule is planar in the upper state and that the symmetry species of this state is A_2''. The upper state has also been identified as the first member of an *n*s Rydberg series leading to the ground state of NH_3^+ [1]. The electronic configuration is therefore:

$$(1a_1')^2\,(2a_1')^2\,(1e')^4\,(1a_2'')(3s\,a_1')\;.$$

The upper state is strongly predissociated. The predissociation has been discussed by Douglas [3] who attributes it to the interaction of the observed state with another state of the same symmetry species. He considers the dissociation into NH_2 + H. The strong mutual repulsion of the two potential surfaces of the same symmetry gives rise to two new potential surfaces the lower surface having a maximum at large N–H distances as a result of the interaction. However, as Herzberg [4] points out, it is difficult to account for a second $^1A_2''$ state so close to the observed state. A recent ab initio calculation by the LCAO MO SCF method of portions of the potential surface of the $^1A_1$ second excited state of H_2O [5] indicated the presence of a maximum in the cross-section through the potential surface leading to dissociation into OH + H even without taking into account the interaction of this state with states of other configurations. We have therefore carried out similar calculations on the first excited $^1A_2''$ state of NH_3 in order to investigate the dissociation into NH_2 + H and, in particular, to obtain the form of the potential surface at large N–H distances.

A basis set of gaussian lobe functions [6] was used. The exponents and coefficients of the contracted gaussian lobe groups were taken from the sets obtained by Whitten [6]. An additional group of s symmetry was added to the basis set in order to represent the diffuse 3s Rydberg-like orbital. The exponents and coefficients of this group were chosen to give the maximum overlap with a 3s STO obtained by minimising the energy of the lowest 3s Rydberg state of the nitrogen atom with respect to the 3s orbital exponent. The exponents and coefficients obtained in this way are given in table 1.

Table 1
Parameters for 3s nitrogen gaussian-lobe group

Exponent	0.02816	0.2384	0.9285
Coefficient	1.0000	-0.1444	-0.0198

SCF calculations on the relevant open shell configurations were carried out using Nesbet's method of symmetry and equivalence restrictions [7]. Calculations were carried out on the triplet state only and the energy of the corresponding singlet state was obtained by the addition of twice the exchange integral between the open shell orbitals. The hamiltonian for the spin orbitals corresponding to the spin which was in excess was chosen as the effective hamiltonian for the SCF calculations.

With the molecule in the planar configuration, two of the N-H bond lengths were fixed at the

* Groupe de recherches du C. N. R. S. associé à la Faculté des Sciences d'Orsay.

ground state equilibrium value of 1.913 au and all bond angles were fixed at 120°. Calculations were carried out for a number of different values of the remaining N–H distance up to 4 au. The exponents in the groups representing the hydrogen 1s orbitals [8] were multiplied by an optimized scale factor, redetermined at each N–H distance in the case of the group representing the 1s orbital on the dissociating hydrogen atom. This scale factor is the square of the scale factor of the exponential function which the group of gaussian functions represents. The scale factors given in the tables are those for the exponential function.

A total energy of - 56.0146 au was obtained for the $\tilde{A}\ ^1A_2''$ excited state with each N–H distance equal to the ground state equilibrium distance [4] of 1.913 au and a hydrogen scale factor of 1.6. The energy obtained for the $^1A_1'$ ground state at the same geometry with a hydrogen scale factor of 1.414 was - 56.1456. The $^1A_2''$ state is therefore calculated to lie 4 - 3 eV above the ground state in its planar configuration, compared with an experimental excitation energy [4] of 5.45 eV (the observed excitation energy for NH_3 in its pyramidal configuration minus the height of the inversion barrier). The pair correlation energy of a 2p pair for first row atoms has been estimated to be about 1.5 eV [9]. Therefore if one assumes that the Rydberg electron-core electron correlation energy is small (< 0.3 eV), which appears to be the case for the "united atom" Ne [10], the difference between the observed and calculated excitation energies is reasonable. The corresponding triplet state

Table 2
Variation of total energy, in au, with N–H distance for dissociation of NH_3 in A^1A_2'' and $^3A_2''$ excited states to $NH_2 + H$

N–H distance (au)	Energy $^1A_2''$ ($^1B_1$)	Energy $^3A_2''$ ($^3B_1$)	Hydrogen scale factor
1.80	-55.9832	-55.9949	1.69
1.91	-56.0146	-56.0010	1.60
2.10	-55.9842	-55.9978	1.45
2.25	-55.9733	-55.9884	1.38
2.50	-55.9483	-55.9684	1.25
2.70	-55.9307	-55.9573	1.15
2.80	-55.9280	-55.9586	1.05
3.00	-55.9340	-55.9650	0.95
3.50	-55.9530	-55.9788	0.93
4.00	-55.9614	-55.9823	0.93

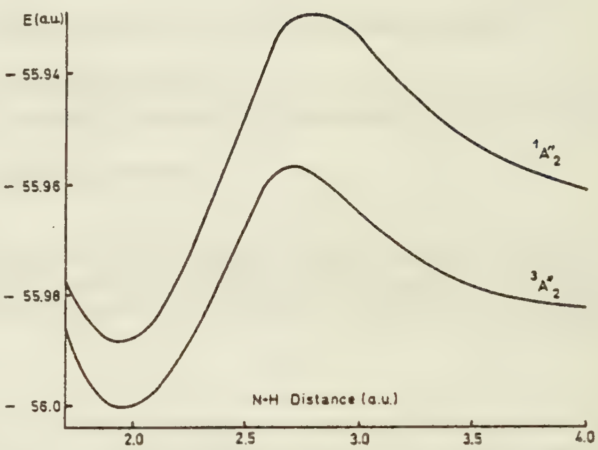


Fig. 1. Sections through potential energy surfaces of $^1A_2''$ and $^3A_2''$ states of NH_3 for dissociation into $NH_2 + H$.

is calculated to lie 3 - 9 eV above the ground state.

Table 2 gives the total energies obtained for both the singlet and triplet state at each N–H distance. The calculated cross sections through the potential energy surfaces of both states are shown in fig. 1. The two curves are almost parallel and show a minimum at 1.95 au, slightly larger that the ground state equilibrium distance and a maximum at 2.75 au. The most notable change in the wave-functions as the molecule dissociates is in the highest occupied orbital which changes from a Rydberg-type orbital at distances close to the ground state equilibrium distance to an antibonding combination $2p_N - 1s_H$ is finally almost entirely localized on the dissociating hydrogen atom. Similar behaviour has been reported for excited states of H_2O [5], [10]. We have repeated an earlier calculation of part of the potential surface of the B^1A_1 second excited state of H_2O [5] taking into account the variation in size of the hydrogen orbital as the molecule dissociates by scaling the exponents of the appropriate gaussian group. The same basis set as before was used. The H–O–H angle was fixed at 135° and one O–H distance was fixed at the ground state equilibrium value of 1.81 au. Calculations were carried out for a series of values of the other O–H distance. The results are summarized in table 3. The curves for the B^1A_1 state ($^1A'$ in C_s symmetry) and the corresponding triplet states are shown in fig. 2. The singlet state shows a maximum as well as a minimum, as indicated by the earlier calculations although the height of the maximum above

Table 3
Variation of total energy, in au, with O–H distance for dissociation of H_2O in B^1A_1 and $^3A_1$ excited states to OH + H. Bond angle = 135°

O–H distance (au)	Energy $^1A_1$ ($^1A'$)	Energy $^3A_1$ ($^3A'$)	Hydrogen scale factor
1.81	-75.7024	-75.7173	1.72
1.9	-75.7040	-75.7210	1.6
2.0	-75.7014	-75.7220	1.53
2.2	-75.6862	-75.7224	1.28
2.4	-75.6786	-75.7408	1.02
2.8	-75.7072	-75.7844	0.97
3.2	-75.7296	-75.8122	0.97
3.6	-75.7487	-75.8287	0.97
4.0	-75.7682	-75.8390	0.97

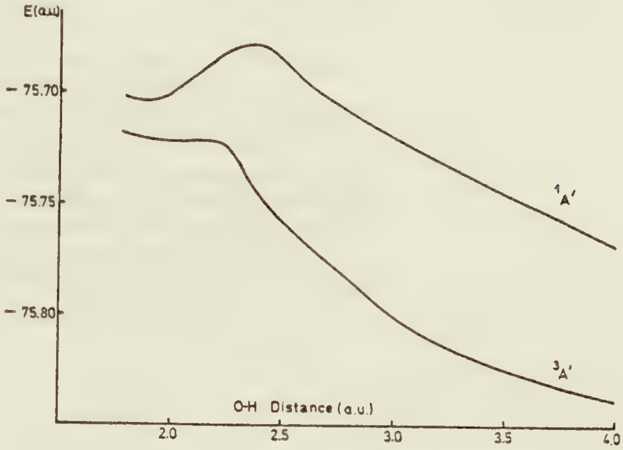


Fig. 2. Sections through potential energy surfaces of $^1A_1$ and $^3A_1$ states of H_2O for dissociation into OH + H.

the minumum is only about half that obtained in the earlier calculation and the position of the maximum has moved to much smaller O–H distances (2.4 au instead of 3.8 au). However, in constrast to the earlier calculations, the triplet state is not regularly dissociative but shows a point of inflection at about 2.0 au.

The anomalous form of the curves obtained for NH_3 and H_2O is almost certainly bound up with the change in character of the highest occupied orbital during dissociation. Somewhat artificially, one might attribute the maxima to an avoided crossing of two potential surfaces, one of which represents the surface for which the highest orbital is everywhere a Rydberg type orbital and the other represents the surface for which the highest orbital is everywhere antibonding. The SCF procedure would automatically see that the correct combination of these two configurations is chosen. It should be emphasized, however, that these two states do not exist in reality and so the problem of finding two $^1A_2''$ states of different electronic configuration in the same region of energy no longer arises. In the case of NH_3, the maximum should not be attributed to an avoided crossing of the $^1B_1$ state derived from the $^1A_2''$ state with the configuration $(1a_1)^2 (2a_1)^2 (1e')^4 (1a_2'') (3sa_1)$ and a $^1B_1$ state derived from the $^1E'$ state with the configuration $(1a_1)^2 (2a_1)^2 (1e')^4 (1a_2'') (2e')$ because it is clear from experiment that the orbital 2e′ resembles a 3p Rydberg orbital [3,4]. The potential surfaces of the two $^1B_1$ states will therefore be almost parallel over a fairly large region, as indicated by Douglas [3].

REFERENCES

[1] A. O. Walsh and P. A. Warsop, Trans. Faraday Soc. 57 (1961) 345.
[2] W. S. Benedict, Phys. Rev. 47 (1935) 641.
[3] A. E. Douglas, Discussions, Faraday Soc. 35 (1963) 158.
[4] G. Herzberg, Electronic spectra of polyatomic molecules (Van Nostrand, Princeton, 1966).
[5] J. A. Horsley and W. H. Fink, J. Chem. Phys. 50 (1969) 750.
[6] J. L. Whitten, J. Chem. Phys. 44 (1966) 359.
[7] R. K. Nesbet, Proc. Roy. Soc. A230 (1955) 312.
[8] W. H. Fink and L. C. Allen, J. Chem. Phys. 46 (1967) 2267.
[9] L. E. Allen, E. Clementi and H. M. Gladney, Rev. Mod. Phys. 35 (1963) 465.
[10] K. J. Miller, S. J. Mielczarek and M. Krauss, J. Chem. Phys. 51 (1969) 26.

Ab initio study of the potential energy surface of the $\tilde{B}\ ^1A_1$ excited state of H_2O

F. Flouquet and J. A. Horsley

Laboratoire de Photophysique Moléculaire–Bâtiment 213, Université Paris-Sud-91405, Orsay, France
(Received 12 March 1973)

A large part of the potential energy surface of the $\tilde{B}\ ^1A_1$ ($^1A'$) second excited state of the H_2O molecule for dissociation into OH+H has been calculated using the SCF orbitals of the corresponding triplet state as the basis for a limited CI calculation. The form of the calculated surface is dominated by a conical intersection with the ground state surface in the linear configuration. Cross sections of the surface also show either a small potential maximum or a point of inflexion. These features appear to be related to the rapid transformation of the highest occupied orbital from a Rydberg orbital to an antibonding orbital. A cross section of the surface leading to $O+H_2$ has also been calculated. This shows a very high (5 eV) potential barrier owing to an avoided crossing. The dissociation of H_2O in the $\tilde{B}\ ^1A_1$ state to give the OH ($^2\Sigma^+$) fragment with a highly abnormal rotational distribution is discussed in light of the calculated surface.

I. INTRODUCTION

There have been a number of theoretical studies of the lower-lying excited states of the water molecule in recent years. Claydon *et al.*[1] carried out a semiempirical study of these states using the INDO method, and in their paper they summarized the large body of experimental data concerning the excited states of H_2O from optical and electron scattering spectra and photolysis experiments. More recently, Gangi and Bader[2] studied the insertion reactions of $O(^1D)$ and $O(^3P)$ into the $H_2(^1\Sigma_g^+)$ molecule using *ab initio* calculations and gave potential energy surfaces for the $\tilde{X}\,^1A_1$, $\tilde{A}\,^1B_1$, and $^3B_1$ states. A cross section of the potential surface of the $\tilde{A}\ ^1B_1$ state for dissociation into $OH(^2\Pi)+H(^2S)$ has been calculated by Miller *et al.*[3] As the absorption spectrum of H_2O indicates, the potential surface of the $\tilde{A}\ ^1B_1$ state in this direction is everywhere repulsive. An analogous cross section for $\tilde{B}\ ^1A_1$ state has been calculated by Horsley and Fink[4] and Horsley and Flouquet,[5] but configuration interaction was not included in these calculations and so the calculated curves have the wrong form at large internuclear distances.

The $\tilde{B}\ ^1A_1$ state is of particular interest as it is the origin of the $OH(^2\Sigma^+)$ fragment with the highly abnormal rotational distribution produced by bombardment of H_2O vapor with photons[6] or electrons[7] of energy greater than 10 eV (the rotational distribution peaks at, or near, the highest observed rotational level). A knowledge of the potential energy surface of this state is required for a full understanding of the energy distribution in the dissociation products obtained from it. The present work is an *ab initio* calculation of a large part of the potential energy surface of the $\tilde{B}\ ^1A_1(^1A')$ state leading to dissociation into $OH(^2\Sigma^+)+H(^2S)$. It improves on previous calculations[4,5] on this state, which were calculations of small portions of the potential surface only, in the inclusion of a limited configuration interaction calculation that enables the correct dissociation products to be obtained and in the use of a flexible basis set for the hydrogen atoms. Part of the surface for dissociation into $O(^1D)+H_2(^1\Sigma_g^+)$ has been also calculated.

The configuration that has been assigned to the $\tilde{B}\ ^1A_1$ state is

$$(1a_1)^2\ (2a_1)^2\ (1b_2)^2\ (3a_1)^1\ (1b_1)^2\ (4a_1)^1\ .$$

Previous calculations[4] have shown that the $4a_1$ orbital is largely a 3s Rydberg orbital in this state and that the energy is a minimum at the linear configuration. The excitation of an electron from the $3a_1$ orbital, which is the orbital responsible for the bent configuration of the H_2O molecule in its ground state, to the diffuse Rydberg orbital would be expected to lead to a considerable opening out of the bond angle.

Although the $\tilde{B}\ ^1A_1$ state correlates with the $^2\Sigma^+$ first excited state of OH and $H(^2S)$ when the molecule is bent, in the linear configuration this state becomes a $^1\Pi$ state degenerate with the first excited state and must correlate with the $^2\Pi$ ground state of OH and $H(^2S)$. Similarly, the $\tilde{X}\ ^1A_1$ ground state of H_2O correlates with $OH(^2\Pi)+H(^2S)$ in the bent configuration but becomes a $^1\Sigma^+$ state in the linear configuration and correlates with $OH(^2\Sigma)+H(^2S)$. The conical intersection of the two surfaces in the linear configuration has been discussed by Fiquet-Fayard[8] and Gangi and Bader.[2] It will be shown that this conical intersection dominates the form of the potential energy surface for the $\tilde{B}\ ^1A_1$ state.

II. METHOD OF CALCULATION

Calculations were carried out using the LCAO–MO–SCF method with a basis set of Gaussian-lobe functions. The exponents and coefficients of the contracted Gaussian-lobe groups for the oxygen atom were those given by Whitten,[9] with an additional group consisting of three s-type Gaussian functions to represent a 3s Rydberg orbital. The exponents and coefficients of this group, which are given in Ref. 4, were chosen to give the maximum overlap of the group with a 3s Slater-type orbital obtained by minimizing the energy of the oxygen atom with respect to the 3s orbital exponent. The basis set for the hydrogen atoms consisted of three uncontracted Gaussian functions on each atom with exponents 4.26, 0.658, and 0.148 taken from a basis set of Moskowitz and Harrison.[10]

 Copyright © 1974 American Institute of Physics

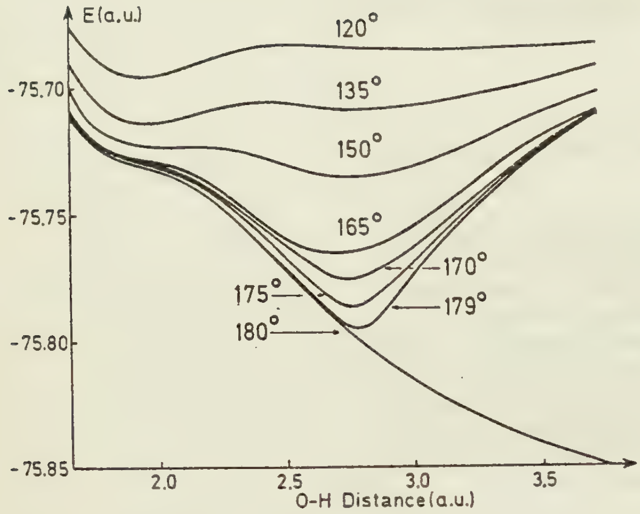


FIG. 1. Calculated cross sections of the potential energy surface of the second excited singlet state ($^1A'$) of H_2O for dissociation into OH + H.

The open-shell SCF calculations were carried out using Nesbet's method of symmetry and equivalence restrictions.[11] In all cases, the energy of the appropriate triplet state was minimized and the energy of the corresponding singlet state was obtained by means of a limited configuration interaction calculation using the molecular orbitals from the SCF calculation on the triplet. In the configuration interaction calculations, all single-replacement configurations (including the ground state configuration) were included, except those involving virtual orbitals whose orbital energy was greater than 20 eV. This eliminates most of the error introduced by the symmetry and equivalence restrictions and the use of an effective Hamiltonian.[12] In the calculation of the cross section of the $\tilde{B}\ ^1A_1$ state leading to $O(^1D) + H_2(^1\Sigma_g^+)$, two extra configurations were added, namely

$$(1a_1)^2\ (2a_1)^2\ (1b_2)^2\ (3a_1)^2\ (1b_1)^0\ (4a_1)^2\ ,$$

$$(1a_1)^2\ (2a_1)^2\ (1b_2)^0\ (3a_1)^2\ (1b_1)^2\ (4a_1)^2\ ,$$

in order to obtain the correct dissociation products.

III. RESULTS

For a bond angle of 105° and an OH bond length of 1.81 a.u. the calculated (SCF) total energy of H_2O in the ground state was −75.9774 a.u. At the same geometry, the calculated total energies of the $\tilde{A}\ ^1B_1$ state and the $\tilde{B}\ ^1A_1$ state obtained by means of limited CI calculations were −75.7332 and −75.6661 a.u., respectively, giving vertical excitation energies of 6.64 and 8.47 eV for these states. The corresponding experimental values are 7.4 and 9.5 eV. The error of about 1 eV in the calculated excitation energies, which is similar to that obtained in previous calculations,[2,3] may be attributed to differences in correlation energy between the ground and excited states.

A number of cross sections of the potential surface of the $\tilde{B}\ ^1A_1(^1A')$ state leading to dissociation into $OH(^2\Sigma^+) + H(^2S)$ were calculated. Each cross section corresponded to a fixed value of the HOH bond angle. For a given bond angle, one OH distance was fixed and calculations were carried out for a number of values of the other OH distance as far as 4 a.u. As Carrington[6] points out, one is justified in making the approximation that one OH distance remains constant during the dissociation by the fact that the OH distance is nearly the same in H_2O as in OH and very little vibrational excitation is observed in the OH fragment.

The calculated cross sections are shown in Fig. 1. As the OH bond length increases, at first the predominant configuration is

$$(1a')^2\ (2a')^2\ (3a')^2\ (4a')^1\ (1a'')^2\ (5a')^1\ ,$$

which corresponds to the C_{2v} configuration

$$(1a_1)^2\ (2a_1)^2\ (1b_2)^2\ (3a_1)^1\ (1b_1)^2\ (4a_1)^1\ .$$

However, for all angles except 180°, there is a strong interaction with the ground state configuration at OH distances larger than 2.5 a.u., with the result that the ground state and excited state surfaces repel one another in this region, the ground state dissociating to $OH(^2\Pi) + H$ and the excited state to $OH(^2\Sigma^+) + H$. As a result of the interaction of the two surfaces, cross sections of the excited state surface show a minimum at moderately large OH distances, which becomes deeper as the molecule approaches linearity. At still larger OH distances, the configuration

$$(1a')^2\ (2a')^2\ (3a')^1\ (4a')^2\ (1a'')^2\ (5a')^1$$

becomes predominant. This configuration leads to the correct dissociation products $OH(^2\Sigma^+) + H(^2S)$, the $3a'$ orbital becoming the 3σ orbital of OH and the $4a'$ orbital becoming 1π. These changes are shown in Table I, which gives the coefficients of the above three configurations in the CI expansion at three different OH distances. Table II gives the SCF and CI energies for the cross section corresponding to a bond angle of 120°. As mentioned above, at the linear geometry there is a

TABLE I. Coefficients of the three principal configurations in the CI expansion for the $^1A'$ excited state of H_2O. Bond angle = 150°.

O–H distance (a.u.)	$(3a')^2(4a')^2(1a'')^2$	$(3a')^2(4a')^1(1a'')^2(5a')^1$	$(3a')^1(4a')^2(1a'')^2(5a')^1$
1.81	0.0337	0.6990	0.0
2.41	0.2679	0.6492	0.1364
3.01	0.5684	0.4519	0.3478
3.61	0.5959	0.2348	0.5100
8.0	0.0031	0.0131	0.7046

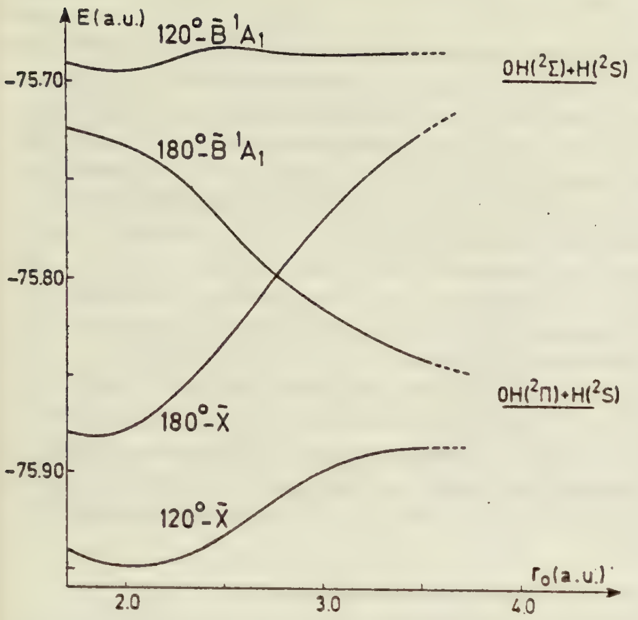


FIG. 2. Calculated cross sections of the potential energy surfaces of the $\tilde{X}\ ^1A_1$ ground state and $\tilde{B}\ ^1A_1$ ($^1A'$) excited state of H_2O for bond angles of 180° and 120°.

conical intersection between the excited state surface ($^1\Pi$ in $C_{\infty v}$) and the ground state surface ($^1\Sigma^+$ in $C_{\infty v}$). The excited state now dissociates into $OH(^2\Pi)+H$, and so the cross section of the surface at this geometry does not show a minimum. Figure 2 shows cross sections of the ground state and excited state surfaces obtained from the limited CI calculations for the linear configuration and for a bond angle of 120°.

As was found in a previous calculation without CI,[5] a small potential barrier (~1000 cm^{-1}) or point of inflexion for angles greater than 150° occurs at an OH distance of about 2.4 a.u. The occurrence of the barrier can be linked with the very rapid change that takes place in the highest occupied orbital, $5a'$. In the C_{2v} configuration with both bond lengths equal to the ground state equilibrium bond length, the $4a_1$ highest occupied orbital is predominantly a $3s$ Rydberg orbital. When one of the OH distances is increased, in the highest occupied orbital, now $5a'$, the $3s$ Rydberg orbital becomes mixed with an antibonding combination $\psi - 1s_H$, where ψ is a $2s-2p$ hybrid orbital directed towards the departing hydrogen atom, and $1s_H$ is the $1s$ orbital centered on this hydrogen atom. The total overlap population of the $5a'$ orbital may be divided into a positive contribution from the overlap of $1s_H$ with the $3s$ Rydberg orbital and a negative contribution from the overlap of $1s_H$ and ψ. As the hydrogen atom dissociates, the proportion of $2p$ in the hybrid increases, reaching its maximum value at the internuclear distance of the barrier. The increase in $2p$ character in ψ makes the negative contribution to the overlap population strongly predominate, so the $5a'$ orbital becomes antibonding. Finally, at large OH distances the $5a'$ orbital becomes the $1s$ orbital of the dissociating hydrogen atom. The LCAO expansion coefficients for this orbital obtained in the SCF calculations on the triplet state are given in Table II for three representative distances. It is assumed that the wavefunctions of the triplet and singlet states are very similar in the region of the barrier. The calculated negative total overlap population for the $5a'$ orbital reaches its maximum value in the region of the barrier (Table II). Between an OH distance of 1.8 a.u. and an OH distance of 4.0 a.u., the gross atomic population of the $1s_H$ orbital increases by 0.5 e and the gross atomic population of the $3s$ orbital decreases by the same amount. In the region of the barrier these two populations are about equal.

Because the penetration of a Rydberg orbital into the core decreases as a function of $n^{-3/2}$, where n is the principal quantum number of the orbital, the $3s$ Rydberg orbital will have a considerably larger core penetration than the higher Rydberg orbitals, and the electrostatic interaction term between the valence states and the $3s$ Rydberg states will be correspondingly greater also, resulting in a mixing of these two kinds of state.[13] The SCF calculation will give the combination of lowest energy with the occurrence of either a potential barrier or a point of inflexion, depending on the amount of antibonding character in the valence state.

A "complementary" state with the configuration··· $(3a_1)^1\ (1b_1)^2\ (5a_1)^1$ is obtained from the CI calculation, in which the highest occupied orbital $5a_1$ is antibonding at OH distances less than 1.8 a.u. and Rydberg at large OH distances. Cross sections of the surface of this state show potential minima immediately opposite the potential maxima of the $\tilde{B}\ ^1A_1$ state and about 3 eV higher in energy. The configurations of the $\tilde{B}\ ^1A_1$ state and the complementary state differ by only one orbital; hence, the surfaces of the two states cannot cross in an SCF calculation. A noniterative calculation would show the crossing of the two orbitals $4a_1$ and $5a_1$. The rather large separation between the two states compared to the separation between the vibrational levels in the $\tilde{B}\ ^1A_1$ state (800 cm^{-1}) means that the Born–Oppenheimer approximation is valid, and hence, the two surfaces can be regarded as separate adiabatic surfaces. The com-

TABLE II. Dissociation of H_2O in $B\ ^1A_1$ state into $OH(^2\Sigma^+)+H(^2S)$. SCF and CI energies for an HOH angle of 120°.

O–H distance (a.u.)	Energy (a.u.) SCF	CI
1.51	−75.6280	−75.6370
1.81	−75.6836	−75.6936
2.11	−75.6765	−75.6930
2.41	−75.6681	−75.6839
2.71	−75.6757	−75.6846
3.01	−75.6851	−75.6857
3.31	−75.6972	−75.6847
3.61	−75.7143	−75.6839

CI energies of dissociation products (a.u.)

$OH(^2\Pi)$	−75.3680
$OH(^2\Sigma)$	−75.2005
$H(^2S)$	−0.4970
$OH(^2\Pi)+H(^2S)$	−75.8650
$OH(^2\Sigma)+H(^2S)$	−75.6975

TABLE III. LCAO expansion coefficients and overlap population of the highest occupied orbital ($5a'$) in the $^3A'$ excited state of H_2O; bond angle = 150°.

	O–H distance		
Basis function[a]	1.81 a.u.	2.41 a.u.	3.61 a.u.
Oxygen			
S_1	0.0043	0.0047	0.0023
S_2	−0.5183	−0.5822	−0.2643
S_3	0.0890	0.0951	0.0469
$3s$	0.8180	0.2744	0.0220
$2p_y$	0.0	0.3123	0.2644
$2p_z$	−0.1016	−0.1848	−0.1348
Hydrogen			
s'	0.0158	0.0573	0.0722
s''	0.1272	0.3309	0.4024
s'''	0.1646	0.6472	0.6445
Overlap population[b]	−0.023	−0.214	−0.054

[a]The basis functions S_1, S_2, and S_3 are Whitten's groups 1, 2, and 3 (Ref. 9). The basis functions s', s'', and s''' are Gaussian functions with exponents 4.24, 0.658, and 0.148, respectively (Ref. 10).

[b]Overlap population $= 2\sum_{i>j} c_i\, c_j\, S_{ij}$, where c_i, c_j are the expansion coefficients of two basis functions i, j in the $5a'$ orbital, and S_{ij} is the overlap integral between these two basis functions. The sum does not include the products for which i and j are both centered on the same hydrogen atom.

plementary state, however, does not have any physical meaning because of the small size of the basis set used. The orbital $5a_1$ is, in reality, a $3p$ Rydberg orbital and it is thus necessary to introduce at least this orbital into the basis set in order to describe this state properly. One might then obtain a state that is a $3p$ Rydberg state at OH distances, becoming a $3s$ Rydberg state at large OH distances, the antibonding character being moved to an even higher state.

Mulliken[14] has found that the $^3\Sigma^+$ state of BH is a stable Rydberg state at small internuclear distance, but becomes a repulsive state at large internuclear distances and shows a potential barrier in the intermediate region. The highest occupied orbital, 4σ, is at first largely a boron $3s$ Rydberg orbital, and is transformed into an orbital that is antibonding between the $1s_H$ orbital and the $2s-2p$ boron hybrid orbital. A similar phenomenon is found in the first $^2\Sigma^+$ Rydberg state of CH,[15] the $^4\Sigma^-$ and $^2\Sigma^-$ states of OH,[13] and the $^3\Pi$ and $^1\Pi$ states of NH[15] and the $A\ ^1B_1$ state of HN_3.[5]

Only a small part of the correlation energy is obtained in a limited CI treatment of the kind used here; consequently, the accuracy of the calculation may vary considerably between different molecular geometries. Therefore, the possibility cannot be ruled out that the potential maxima in the calculated cross sections are spurious, even though they can be linked to changes in the wavefunction. However, the fact that analogous potential maxima are obtained for the Rydberg states of other small hydrides lends some support to the present calculations. At OH distances greater than 3.0 a.u., on the other hand, the reliability of the calculated surface is more uncertain as the predominant configuration in the CI changes at about this distance and there will inevitably be some change in the accuracy of the calculation as a result of correlation energy changes. It is difficult to estimate the magnitude of the distortion of the potential energy surface resulting from the change of predominant configuration, but the calculated energy of the dissociation products $OH(^2\Sigma^+) + H(^2S)$ relative to the energy of the Franck–Condon region of the surface is about 0.5 eV lower than the corresponding experimental relative energy (obtained by subtracting the energy of these products relative to the ground state of H_2O, 9.19 eV, from the vertical excitation energy of the $\tilde{B}\ ^1A_1$ state, 9.5 eV), which indicates that the calculated surface does not rise steeply enough in this region. However, the surface should be sufficiently accurate to allow a qualitative discussion of the photodissociation process.

Cross sections of the potential surface of the $\tilde{B}\ ^1A_1$ state leading to dissociation into $O(^1D) + H_2(^1\Sigma_g^+)$ were also calculated. With the molecule in C_{2v} symmetry and the oxygen atom at a fixed distance from the midpoint of the H–H bond, the distance between the hydrogen atoms was varied until the minimum energy was found. This search was repeated for a number of distances of the hydrogen molecule from the oxygen atom. Similar calculations were also carried out on the $\tilde{A}\ ^1B_1$ state. Table III gives the minimum energy obtained at each distance, and the resulting minimum energy dissociation paths are shown in Fig. 3. The very high (5 eV) potential barrier in the dissociation path for the $\tilde{B}\ ^1A_1$ state is due to an avoided crossing with a $^1A_1$ state having the configuration

$$(1a_1)^2\ (2a_1)^2\ (1b_2)^0\ (3a_1)^2\ (4a_1)^2\ .$$

The form of the energy path for the $\tilde{A}\ ^1B_1$ state is essentially the same as that obtained by Gangi and Bader[2] with a considerably larger basis set, which gives us some confidence in the reliability of our basis set for the calculations on the $\tilde{B}\ ^1A_1$ state. The SCF orbitals of the above configuration were used as the basis for the

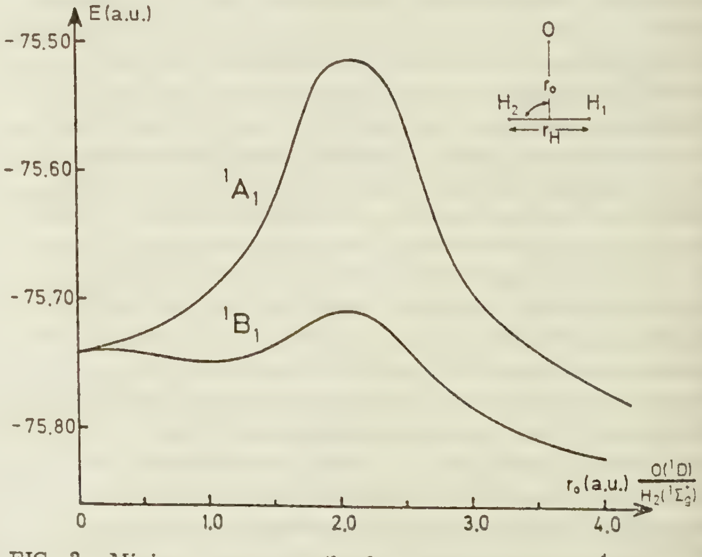


FIG. 3. Minimum energy paths for dissociation to $O(^1D) + H_2(^1\Sigma_g^+)$ in $\tilde{A}\ ^1B_1$ and $\tilde{B}\ ^1A_1$ excited states of H_2O.

TABLE IV. Minimum energy dissociation paths of the $\tilde{A}\ ^1B_1$ and $\tilde{B}\ ^1A_1$ states of H_2O for dissociation into $O(^1D) + H_2(^1\Sigma_g^+)$.[a]

Distance from oxygen atom to midpoint of H–H bond (a.u.)	$^1B_1$ H–H distance giving minimum energy (a.u.)	$^1B_1$ Energy (a.u.)	$^1A_1$ H–H distance giving minimum energy (a.u.)	$^1A_1$ Energy (a.u.)
0.0	4.76	−75.7435	4.76	−75.7435
0.5	4.52	−75.7428	3.78	−75.7271
1.0	3.48	−75.7492	3.43	−75.6968
1.5	3.16	−75.7358	3.16	−75.6252
2.0	2.72	−75.7104	3.04	−75.5148
2.5	1.54	−75.7381	1.38	−75.5695
3.0	1.42	−75.7839	1.37	−75.6970
4.0	1.39	−75.8224	1.37	−75.7711
6.0	1.37	−75.8313	1.37	−75.8271

[a]CI energies of dissociation products (a.u.): $O(^1D)$, −74.7106; $H_2(^1\Sigma_g^+)$, −1.1213; $O(^1D) + H_2(^1\Sigma_g^+)$, −75.8319.

limited CI calculation on the $\tilde{B}\ ^1A_1$ state after the avoided crossing.

The potential barrier in the minimum energy dissociation path for the $\tilde{A}\ ^1B_1$ state leading to dissociation into $O + H_2$ also seems to be connected with the change in the highest occupied orbital, $4a_1$, in the region of the barrier. The LCAO coefficients for this orbital obtained in the SCF calculations on the triplet state at two points on the minimum energy path are given in Table IV. When the oxygen atom is 1 a.u. from the midpoint of a line joining the two hydrogen atoms, then the $4a_1$ orbital has a large Rydberg character, as is shown by the coefficient of the 3s oxygen group. However, at a distance of 2 a.u. (roughly the top of the barrier), the $4a_1$ orbital has been transformed into a predominantly antibonding orbital, which may be represented by the combination $\psi - (1s_A + 1s_B)$, where ψ is a $2p_z$–$2s$ positive hybrid, $1s_A$ and $1s_B$ the hydrogen atom 1s orbitals.

IV. DISCUSSION

A. Abnormal rotation of the $OH(^2\Sigma^+)$ fragment

The dissociation of the H_2O molecule in the $\tilde{B}\ ^1A_1$ state to give the $OH(B^2\Sigma^+)$ fragment with the highly abnormal rotational distribution can now be discussed in light of the calculated surface. The surface has the form of a conical potential well with, at the apex of the cone, a single curve descending towards the limits $OH(^2\Pi) + H(^2S)$. Upon excitation to the $\tilde{B}\ ^1A_1$ state, the molecule will initially have the same geometry as in the ground state, with a bond angle of about 105°. In the Franck–Condon region, the slope of the surface is steep in the direction corresponding to an opening out of the bond angle but fairly flat in the direction of increasing OH bond length. The bundle of initial trajectories of the representative point on the surface will all correspond to a large opening out of the angle, spreading out in the direction corresponding to increasing OH distance because of the slight variations in the initial conditions, as the angle approaches 180°. The representative point will then oscillate from one side of the cone to the other. If the trajectory is assumed to be a classical trajectory, then the probability of passing through the point of conical intersection onto the curve descending to $OH(^2\Pi) + H(^2S)$ is extremely small. Therefore, for the purpose of carrying out classical trajectory calculations, only the surface leading to $OH(^2\Sigma^+) + H(^2S)$ need be considered. The movement of the representative point corresponds to strong molecular bending vibrations as the OH distance increases, in agreement with previous models proposed for this dissociation.[6] It is difficult to predict accurately the trajectory of the representative point at very large OH distances without carrying out classical trajectory calculations on the calculated surface. Such calculations would also be necessary to reproduce quantitatively the rotational distribution observed by Carrington. A full quantum mechanical treatment may even be necessary to reproduce accurately the rotational distribution at low values of the rotational quantum number N.

There is no sign of any secondary maximum in addition to the maximum at $N = 22$ in the rotational distribution given by Carrington[6] for photodissociation using the Lyman alpha line of hydrogen at 1216 Å (preliminary accounts of this work[16] showed a rotational distribution with a prominent secondary maximum at rotational quantum number $N = 5$). The absence of a secondary maximum in the rotational distribution for photon bombardment is important because when the $OH(^2\Sigma^+)$ is produced by electron bombardment two rotational distributions are observed, an "abnormal" distribution with a maximum at about $N = 17$ and a "normal" thermal distribution with a maximum at $N = 3$. The abnormal distribution may be explained by the form of the potential surface of the $\tilde{B}\ ^1A_1$ state, but not the normal distribution. However, the correlation rules indicate that from the dissociation products $OH(^2\Sigma^+) + H(^2S)$, two states of H_2O may be obtained, a $^1A'$ state (the calculated surface), and a $^3A'$ state. The fact that the normal rotational distribution is observed for electron bombardment but not for photon bombardment strongly suggests that its origin is the $^3A'$ state correlating with $OH(^2\Sigma^+) + H(^2S)$, as the selection rule $\Delta S = O$ would probably be fairly rigorous for excitation by photons in the case of a

small molecule like H_2O but not for excitation by low-energy electron bombardment.

B. Photodissociation

The potential surfaces of the excited states of H_2O given here and in previous studies enable us to make some comments on the experimental data concerning the relative yields of the different primary dissociation products obtained by photodissociation of H_2O vapor with photon energies less than about 10 eV. Three primary processes have been found for photons of energy $\leqslant 10$ eV:

$$H_2O \to H(^2S) + OH(^2\Pi) \ , \tag{1}$$

$$H_2O \to H_2(^1\Sigma_g^+) + O(^1D) \ , \tag{2}$$

$$H_2O \to H(^2S) + OH(^2\Sigma^+) \ . \tag{3}$$

The energy thresholds for these three processes are as follows: process (1), 5.14 eV; process (2), 6.98 eV; process (3), 9.19 eV. Masanet and Vermeil[17] were unable to detect any formation of molecular hydrogen by process (2) at 1470 Å (8.5 eV photons), although Steif[18] concluded that process (2) accounts for 6% of the primary processes occurring at this wavelength. Masanet and Vermeil also found that the yield of molecular hydrogen at 1236 Å (10 eV photons) decreases sharply with increasing pressure of H_2O vapor, but even at the lowest pressure at which measurements were carried out, dissociation into OH + H predominated. Carrington has estimated that the efficiency of production of $OH(^2\Sigma^+)$ from H_2O at 1216 Å is only about 5%. As the total quantum yield from all primary dissociation processes at this wavelength is nearly unity, it appears that process (1) is the predominant process at wavelengths $\geqslant 1200$ Å.

The potential surface of the $\tilde{A}\ ^1B_1$ state leading to the products $OH(^2\Pi) + H(^2S)$ is known to be repulsive. However, the calculated minimum energy path leading to $O(^1D) + H_2(^1\Sigma_g^+)$ in this state has a potential energy barrier of about 1 eV above the section of the path that would be reached by vertical excitation from the ground state. No dissociation into these products would therefore be expected to take place at photon energies below about 8.5 eV. Even when the molecule has sufficient energy to surmount the barrier, the dissociation path for which there is no activation energy would, of course, be strongly favored. The observed decrease in the yield of the products $O(^1D) + H_2$ with increasing vapor pressure of H_2O can probably be attributed to collisional deactivation of the excited H_2O molecules to energies below that necessary to surmount the barrier. No dissociation into these products can be expected from the $\tilde{B}\ ^1A_1$ state because of the very high (5 eV) potential barrier in the dissociation path in this direction. It is somewhat puzzling that the yield of $OH(^2\Sigma^+)$ is small even at photon energies of about 10 eV. A partial explanation would be a coupling between the $\tilde{B}\ ^1A'$ state and the $\tilde{A}\ ^1A''$ and $\tilde{X}\ ^1A'$ states which dissociate into $OH(^2\Pi)$ and $H(^2S)$. In the region of the apex of the cone, there is a high probability of nonradiative transition from the $\tilde{B}\ ^1A'$ state to the ground state continuum, as discussed by Caplan and Child.[19] Further, the $\tilde{B}\ ^1A'$ and the $\tilde{A}\ ^1A''$ states will be coupled by a Renner–Teller mixing, which in this case is induced by rotation around the axis of smallest inertia of the molecule (which has species B_1 in C_{2v} and A'' in C_s).

ACKNOWLEDGMENTS

We wish to thank Professor J. Durup and Dr. H. Lefebvre-Brion for their advice.

[1]C. R. Claydon, G. A. Segal, and H. S. Taylor, J. Chem. Phys. 54, 3799 (1971).
[2]R. A. Gangi and R. F. W. Bader, J. Chem. Phys. 55, 5369 (1971).
[3]K. J. Miller, S. R. Mielczarek, and M. Krauss, J. Chem. Phys. 51, 26 (1969).
[4]J. A. Horsley and W. H. Fink, J. Chem. Phys. 50, 750 (1969).
[5]J. A. Horsley and F. Flouquet, Chem. Phys. Lett. 5, 165 (1970).
[6]T. Carrington, J. Chem. Phys. 41, 2012 (1964).
[7]T. Horie and T. Kasuga, J. Chem. Phys. 40, 1683 (1964).
[8]F. Fiquet-Fayard, Isr. J. Chem. 7, 275 (1969).
[9]J. L. Whitten, J. Chem. Phys. 44, 359 (1966).
[10]J. W. Moskowitz and M. C. Harrison, J. Chem. Phys. 43, 3550 (1965).
[11]R. K. Nesbet, Proc. R. Soc. A 230, 312 (1955); R. K. Nesbet, Proc. R. Soc. A 230, 322 (1955).
[12]K. D. Carlson and D. R. Whitman, Int. J. Quantum Chem. 1S, 81 (1967).
[13]H. Lefebvre-Brion, J. Mol. Struct. (to be published).
[14]R. S. Mulliken, Int. J. Quantum Chem. 5S, 83 (1971).
[15]R. S. Mulliken, Chem. Phys. Lett. 14, 141 (1972).
[16]I. Tanaka, T. Carrington, and H. P. Broida, J. Chem. Phys. 35, 750 (1961).
[17]J. Masanet and C. Vermeil, J. Chim. Phys. 66, 1248 (1969).
[18]L. H. Stief, J. Chem. Phys. 44, 277 (1966).
[19]C. F. Caplan and M. S. Child, Mol. Phys. 23, 249 (1972).

Chemical Physics 13 (1976) 257–263
© North-Holland Publishing Company

AB INITIO STUDY OF THE POTENTIAL ENERGY SURFACE OF THE LOWEST A_1 SYMMETRY EXCITED STATE OF H_2S

Françoise FLOUQUET
Laboratoire de Photophysique Moléculaire du C.N.R.S., Bâtiment 213, Université Paris-Sud, 91405 Orsay, France

Received 1 September 1975

The potential energy surface driving the decomposition of H_2S in its lowest A_1 symmetry excited state into SH + H is calculated. The LCAO MO SCF method is used. The basis set is minimal and of the Slater type. A limited configuration interaction (CI) is carried out.

Among all the excited configurations, and for the equilibrium geometry of the ground state, the configuration resulting from the $3pb_1 \rightarrow 4pb_1$ electron promotion has the lowest energy. In the description of the excited state, the configuration resulting from the $3pa_1 \rightarrow 4sa_1$ electron promotion dominates. The same sort of conical intersection with the ground state surface (for the molecule being linear) obtains as in the case of H_2O in its $\tilde{B}\ ^1A_1$ excited state.

There is a valley of dissociation close to the direction of the SH bond at the equilibrium geometry in contrast with H_2O where the only dissociation way is around the linear configuration. This certainly reduces the number of those dissociative motions which oscillate around the conical intersection and induce the rotation of the fragment. This is in good agreement with the experimental thermal rotation distribution of the SH ($\tilde{A}^2\Sigma^+$) radical as obtained by photodissociation of H_2S for wavelengths shorter than 1620 Å.

1. Introduction

The $\tilde{B}\ ^1A_1$ state of H_2O [1] is of particular interest as it is the origin of the OH ($\tilde{A}^2\Sigma^+$) fragment with a highly abnormal rotational distribution, produced by bombardment of H_2O vapor with photons or electrons of energy greater than 10 eV. On the other hand, the electronically excited radicals HS ($\tilde{A}^2\Sigma^+$) obtained by photodissociation of H_2S at wavelengths shorter than 1620 Å, show a thermal rotational distribution [2]. By analysis of the emission spectrum of HS ($\tilde{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \tilde{X}^2\Pi$) for photodissociation at 1470 Å and 1230 Å, Haaks has obtained a rotational temperature. The rotational temperatures with respect to the variation of available excitation energies indicates that a constant proportion of only 2% of excess energy is converted into rotational energy of the radical.

In absorption, a continuum from 1600 Å to 2100 Å is observed. This continuum is similar to the continuum in the H_2O spectrum. Following the continuum, at excitation energies above 7.25 eV, the absorption spectrum shows a Rydberg series leading to the ionization potential at 10.47 eV [3–5]. The term-values of the series E are closely related to the $(3p)^3\,[^4S]\,ns$ terms of the sulfur atom corresponding to the electronic transition from a p lone-pair orbital to upper s orbitals. The first member ($n = 4$) of the E series estimated by Price is not observed as a discrete state and the calculated value (55.900 cm^{-1}) is in the continuum. The upper occupied molecular orbital 4s, has a low energy and is strongly influenced by the molecular field; it interacts with bonding SH orbitals so that the electronic transition to orbital 4s corresponds to a configuration able to be of the dissociative type. The continuum has been attributed to the first member of the Rydberg E series.

The first member ($n = 4$) of the A series was suggested to be the band at 1500 Å rather than the band at 1516 Å, although the latter band fits the series formula more closely.

Two strong bands at 1545 Å and 1579 Å originally interpreted as hot bands by Price [4] were reinterpreted by Watanabe as being due to vibrationless electronic transitions.

A number of bands in the region 1516–1460 Å have not been identified and rotational structure has not been investigated adequately.

In the present work, transition energies of excited electronic configurations of the molecule were investigated and a large part of the potential energy surface of the lowest A_1 symmetry excited state of H_2S calculated. The $\tilde{X}\,^1A_1$ ground state correlates with the $^2\Pi$ ground state of HS, except in the linear configuration where the $^1\Sigma_g^+$ ground state of H_2S correlates with the first excited state $^2\Sigma^+$ of SH. In the first excited state $\tilde{A}\,^1B_1$ ($^1\Pi_u$ state in the linear configuration), the molecule dissociates to the products $SH(\tilde{X}^2\Pi) + H(^2S)$. The second excited state $\tilde{B}\,^1A_1$ correlates with the excited state $\tilde{A}^2\Sigma^+$ of SH, except in the linear configuration where the excited potential section $^1\Pi_u$ correlates with the $\tilde{X}^2\Pi$ of SH, crossing the corresponding section of the ground state of the molecule H_2S. As in H_2O, there is a conical intersection between the excited surface and the ground state surface.

Some ab initio calculations have been carried out for the ground state of H_2S [6]. Recently Boer and Lipscomb [7] have obtained wave functions for the ground state by the LCAO MO SCF method with a minimal basis set of slater atomic orbitals augmented by the addition of 3d orbitals. Palmieri and his coworkers [8] carried out wave functions calculations for the ground and excited states of H_2S by non empirical methods, using a basis set of contracted gaussian orbitals. Orbitals 3d and 4s of the sulfur atom were included in the basis set but not the 4p orbital.

2. Method of calculation

In the theoretical study of the potential energy surface of the first excited state of symmetry A_1, calculations were carried out using the LCAO MO SCF method with a basis set of Slater atomic orbitals, and using configuration interaction (CI). The basis set is that used by Boer and Lipscomb [7], extended by 4s and 4p orbitals. The open shell SCF calculations were carried out using Nesbet's method of symmetry and equivalence restrictions [9].

The possible configurations of the excited state are:
configuration (I)

$$\ldots (2b_2)^2\,(5a_1)^2\,(3pb_1)^1\,(4pb_1)^1$$

configuration (II)

$$\ldots (2b_2)^2\,(5a_1)^1\,(3pb_1)^2\,(4sa_1)^1 .$$

To choose the exponents of the 4s atomic orbital, a SCF calculation was carried out for the configuration II, 3s and 4p atomic orbitals having been taken out of the basis set, and the energy of configuration was optimized with respect to the 4s orbital exponent, after a CI calculation including configuration II and the ground state configuration. In the same way, the 4p orbital was optimized, by carrying out an SCF calculation for configuration I, the 4s and 3d orbitals have been taken out of the basis set, and then a CI calculation including configuration I and the ground state configuration. To describe separately the excited states corresponding to both configurations I and II, a SCF calculation was carried out for each of them. To obtain the electronic configurations for the CI calculation, electron promotions from all the occupied orbitals but the four lowest one to all a′ and a″ virtual orbitals were managed. All the configurations resulting from a single excitation of the configurations I, II and $\ldots (2b_2)^1\,(4sa_1)^1\,(^1B_2)$ and those resulting from the double excitation of the ground state were kept. The $^1B_2$ configuration ($^1A'$ in symmetry C_s) becomes dominant at large SH distances. Then all the possible combinations of two of these electron promotions which led to either di- or tri-excited configurations have been tested at small, intermediate and large SH distances. They have been included whenever they contributed by more than one percent to the energy (after CI) of the excited states of interest.

A number of cross sections of the potential surfaces of the two states were calculated. For each cross section, particular values of the HSH bond angle and of SH distance were fixed while the other SH distance was varied.

Along the section corresponding to the equilibrium bond angle of 93° of the ground state, the exponent of dissociating hydrogen 1s orbital was optimized with respect to the energy of configuration I for small SH distances and with respect to the energy of configuration II for large SH distances depending of the configuration of lower energy. The variation of the exponent is shown in fig. 1 and was kept similar for other cross sections. The exponent ζ_{1s} is minimum when the distance SH = 4.0 au, just when the 1s hydrogen orbital is reaching the diffuse 4s sulfur orbital whose radius is about 5.0 au.

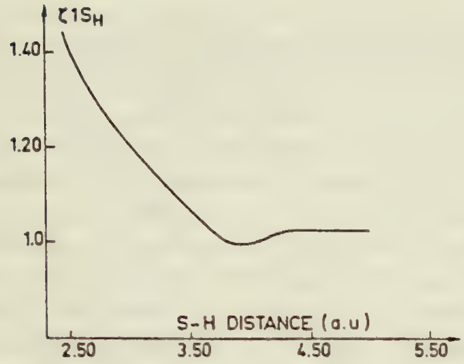


Fig. 1. Hydrogen 1s orbital exponent with respect to SH distance along the cross section at 93°.

3. Results

The optimized exponents of 4s and 4p functions were found respectively to be 0.7549 and 0.5275. The vertical excitation energies for configurations (I) and (II) were respectively found at 5.88 eV and 8.20 eV giving an energy difference of about 2.3 eV. The CI calculation does not change the energy difference, and lowers the energy of each state by about 1 eV.

The calculated cross sections of the state corresponding to configuration II are shown in fig. 2. The surface is analogous to the calculated surface of B^1A_1 state of H_2O. There is a strong interaction with the ground state configuration, resulting in a minimum at moderately large SH distances, which becomes deeper as the bond angle approaches 180°. At the linear geometry there is a conical intersection between the excited and ground state surfaces.

The state corresponding to configuration I is a bound state, the energy of which increases as both the bond angle and bond distance increase.

Because of the change of predominant configuration, at SH distances greater than 4.0 au, there should be some change in the accuracy of the calculation as a result of correlation energy changes, giving some distortion to the surface. To evaluate the molecular energy, at a SH distance near the dissociation, the energy of configuration II was calculated for one of the bond distances equal to 10.0 au and the second one equal to 2.68 au (1.42 Å being the SH internuclear distance in the excited state $^2\Sigma^+$ of SH). The calculated total energy obtained after CI is −397.560 au (7.88 eV

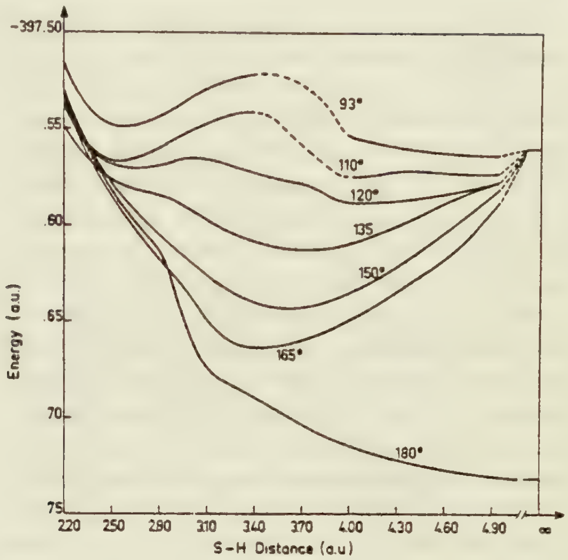


Fig. 2. Calculated cross sections of the potential energy surface of the $^1A'$ state of H_2S corresponding to the configuration II ... $(5a_1)^1$ $(3pb_1)^2$ $(4sa_1)^1$.

above the ground state) in the excited state and −397.730 au (3.26 eV) in the ground state. An estimate of the dissociation energy in the ground state was made by Dibeler and Liston [10] at 3.87 ± 0.03 eV by thermochemical measurements. The energy of

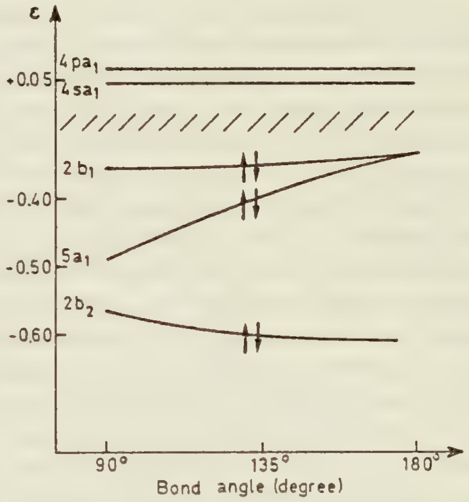


Fig. 3. Calculated orbital energies as a function of the bond angle. The character of molecular orbitals at 90° are:
$2b_1 = 1.0\ (3pb_1) + 0.2\ (2pb_1)$,
$5a_1 = 0.7\ (3pa_1) - 0.5\ (3s) + 0.2\ (1sH + 1sH)$,
$2b_2 = 0.6\ (3pb_2) + 0.2\ (2pb_2) - 0.4\ (1sH - 1sH)$.

the transition $\tilde{X}^2\Pi \rightarrow \tilde{A}^2\Sigma$ of SH is given by measurement of the transition 0–0 at 30.770 cm^{-1} (3.81 eV) [11]. Calculated values are in fairly good agreement with experimental values, if one takes into account the fact that the precision of the method is about 1 eV.

The wave function obtained from a SCF calculation for the ground state is similar to the function given by Boer and Lipscomb. The occupied orbital energy ϵ as a function of the increasing bond angle is shown in fig. 3. The character of the bonding orbital $2b_2$ remains constant, and its energy varies very little with bond angle. The $5a_1$ orbital is a bonding combination ψ + 1sH + 1sH where ψ is a hybrid orbital $3pa_1$ + 3s of the sulfur atom, and 1sH is the orbital centered on each hydrogen atom. As the molecule opens up the orbital energy increases strongly, the hybrid character is lost thus leading to a pure Rydberg 3p orbital and at a bond angle of 180° both $3pa_1$ and $3pb_1$ become degenerate π orbitals. After addition of the optimized 4s and 4p orbitals into the basis set, virtual orbitals $4sa_1$, $4pb_1$, $4pb_2$ and $4pa_1$ are all found at energies of about +0.05 au. These virtual orbitals obtained from SCF calculation for the ground state describe poorly the orbitals of the excited states of the molecule. Nevertheless it is clear that, when the molecule is bent, the promotion of an electron from $3pb_1$ to $4pb_1$ orbitals is easier than that from the deep $3pa_1$ orbital to $4sa_1$ orbital.

Thus, at equilibrium geometry, the configuration I state lies below the configuration II state. The $3pa_1$ and $3pb_1$ orbitals come close together as the bond angle increases and the above electron promotions become competitive and the relative energies of configurations I and II are inverted. At any angle, the $5a_1(3pa_1)$ and $2b_1(3pb_1)$ are lone pair orbitals. The electron promotions $3pa_1 \rightarrow 4sa_1$ and $3pb_1 \rightarrow 4pb_1$ are analogous to $2pa_1 \rightarrow 3sa_1$ and $2pb_1 \rightarrow 3pb_1$ promotions in H_2O. The H_2S and H_2O equilibrium angles in the ground states are both close to 90° but the hybrid a_1 orbital energy ($5a_1$ for H_2S, $3a_1$ for H_2O) varies strongly in this region. The main reason, for the occurrence of a ...$(3pb_1)^1(4pb_1)^1$ H_2S configuration lying below the ...$(3pa_1)^1(4sa_1)^1$ configuration analogous to the configuration corresponding to $\tilde{B}\,^1A_1$ state of H_2O is the bent shape of the molecule in the ground state. Palmieri and his co-workers [8] calculated the $6a_1$, $3b_2$ and $7a_1$ virtual orbitals at 0.019, 0.221 and 0.286 au respectively, but did not find any b_1 orbital below 0.30; they found also the $7a_1$ orbital to be mainly a 5s sulfur atom orbital. The inclusion of the 4p orbital in our calculation causes a lowering of the $7a_1$ and $3b_1$ orbitals which have $4pa_1$ and $4pb_1$ Rydberg character respectively. We notice that including 3d orbital alters only very slightly both energy and character of the first virtual orbitals. According to Palmieri, the energy order of electron promotions is as follows: $2b_1 \rightarrow 6a_1$ ($\tilde{A}\,^1B_1$ state) $5a_1 \rightarrow 6a_1$ (config. II) and $2b_1 \rightarrow 7a_1$ ($^1B_1$ state) whereas the present calculations show that the two electron promotion energies $3pb_1 \rightarrow 4pa_1$ and $3pb_1 \rightarrow 4pb_1$, which have not been considered by Palmieri, are indeed lying between the $2b_1 \rightarrow 6a_1$ and $5a_1 \rightarrow 6a_1$ promotions energies.

4. Discussion

The efficiency of the CI, with the present minimum basis and the tested configurations, is maximum. For a more accurate study of the excited states, an extended basis set resulting in a greater number of virtual orbitals, would be necessary. Consequently the CI would be extended too.

It is difficult, taking account of the roughness of the calculation, to compare calculated energies of configurations with energies of bands observed in absorption. The calculated energy of 5.9 eV for configuration I would give an electronic band within the continuum. The calculated energy of 8.2 eV for configuration II could correspond to any one of the non attributed bands at 1516 Å, 1545 Å and 1579 Å. So, instead of placing calculated excited states of H_2S with respect to the ground state, we can place them in relation to the experimentally known states of the H_2S^+ ion [10].

Rydberg states of H_2S converging to the ground state ...$(3pa_1)^2(2b_1)^1$ $\tilde{X}^2B_1$ of H_2S^+ correspond to an electron promotion from the $2b_1$ orbital to Rydberg orbitals, the order of which is $4sa_1$, $4pa_1$, $4pb_1$, $4pb_2$, assuming an analogy with the Rydberg states of H_2O. The configuration ...$(3pa_1)^1(2b_1)^2(4sa_1)^1$ ($^1A_1$ state of H_2S) is the first member of a Rydberg series converging to the first excited state $\tilde{A}^2A_1$ of H_2S^+ of configuration ...$(3pa_1)^1(2b_1)^2$.

The relative positions of Rydberg states are well described by the Hartree–Fock approximation. There

Table 1 .
Calculated SCF energies of lowest excited configurations of H_2S molecule, and of first states of H_2S^+ ion molecule. The computed $^2B_1 \rightarrow {}^2A_1$ transition energy of H_2S^+ is 3.52 eV (2.85 eV experimentally)

Molecule	Configurations	SCF energy (au)	Calc. energy[a)] (eV)	Exp. energy (eV)
H_2S^+	$...(3pa_1)^2(3pb_1)^1\ {}^2B_1$	−397.5243	10.47	10.47
H_2S	$...(3pb_1)^1(4pb_1)^1\ {}^1A_1$	−397.6025	8.34	–
	$...(3pb_1)^1(4pa_1)^1\ {}^1B_1$	−397.6097	8.15	8.26
	$...(3pb_1)^1(4sa_1)^1\ {}^1B_1$	−397.6493	7.07	6.93
H_2S^+	$...(3pa_1)^1(3pb_1)^2\ {}^2A_1$	−397.3949	13.32	13.32
H_2S	$...(3pa_1)^1(4sa_1)^1\ {}^1A_1$	−397.5181	9.97	–

a) $H_2S^+(^2B_1)$ and $H_2S^+(^2A_1)$ are arbitrarily adjusted to 10.47 and 13.32 respectively.

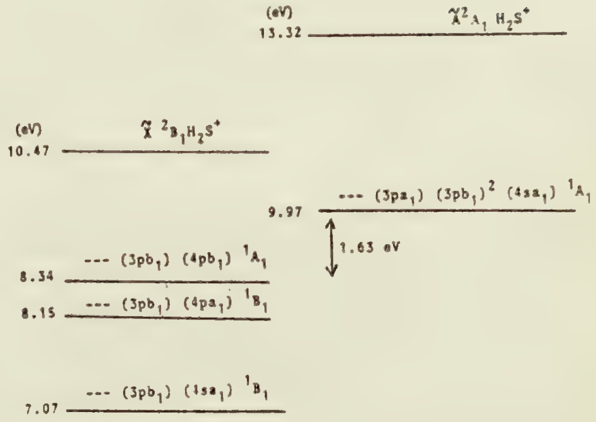


Fig. 4. Relative positions of the first Rydberg states of H_2S and the $\tilde{X}\ {}^2B_1$ and $\tilde{A}\ {}^2A_1$ states of H_2S^+.

exists a small correlation energy associated with a Rydberg orbital because it lies in a region of space separate from that of the core SCF orbitals. It will be assumed that the positive ion core remains unchanged throughout the Rydberg series and in the state of the ion to which the series converges. For all these states, energy differences are thus obtained to a sufficiently good accuracy by means of SCF calculations without CI (see table 1).

The experimental value of the $^2B_1$ ground state of H_2S^+ lies at 10.47 eV above the ground state of H_2S and Rydberg series converging to this state can be placed (left part of the diagram 4). The energy gap between the two lowest electronic states of H_2S^+, for a bond angle of 93°, is given by the maximum intensity of the observed transition corresponding to $v_2' = 5$ at the frequency of 23.054 cm^{-1} (2.85 eV) [12]. The diagram (fig. 4) gives the relative positions of the Rydberg states labelled in table 1.

The calculated energy difference between configurations I and II is now 1.63 eV. The calculated energy of 7.07 eV for the configuration... $(3pb_1)^1(4sa_1)^1\ {}^1B_1$ state must be compared to the experimental value of 55 900 cm^{-1} (6.93 eV) obtained for the first term of series E of Price (Rydberg formula) which correponds to the continuum. This first excited state $^1B_1$ correlates with the ground state 2π of SH. The calculated energy of 8.15 eV for the configuration ... $(3pa_1)^2(3pb_1)^1(4pa_1)^1\ {}^1B_1$ state must be compared to the 8.26 eV energy of the band (1500 Å) obtained by Watanabe.

When the molecule is linear, the $3pa_1$ and $3pb_1$ orbitals become $2\pi_u$ degenerate orbitals, the $4pa_1$ and $4pb_1$ robitals become $3\pi_u$ degenerate orbitals. The configuration II becomes $...(2\pi_u)^3(4\sigma_g)^1\ {}^1\Pi_u$ state in $D_{\infty h}$ symmetry and is then degenerate with the first excited $^1\Pi_u$ state ($^1B_1$ component in C_{2v} symmetry). The configuration I becomes $...(2\pi_u)^3(3\pi_u)^1, {}^1\Pi_g$ state and correlates with an upper excited state of SH. The $^1B_1$ state of $...(3pb_1)^1(4pa_1)^1$ configuration becomes, when the molecule is linear, $...(2\pi_u)^3(3\pi_u)^1\ {}^1\Pi_g$ state and is degenerate with the state of configuration I.

Once the gap of energy between configurations I and II is corrected, the lowest energy adiabatic surface is drawn within the isoenergetic lines representation (fig. 5). Hollow or prominent features are characterized by minus or plus signs. It is interesting to compare H_2O and H_2S surfaces (fig. 6). They have both a large conical hole symmetric with respect to the 180° direction of the bond angle. For H_2O, the calculated energy at 105° is practically the same as calculated energy of dissociation (−75.666 au against −75.697 au) [1]. At equilibrium geometry of the ground state of H_2S (93°), the configuration I state lies at an energy much lower than the calculated energy of dissociation (1.36 eV difference). Very near the minimum this state is stable and the bending vibration is not favoured whereas it is highly excited in H_2O. The barrier in the direction of the SH bond does not allow dissociation at 93°, but a dissociation valley appears for a slightly larger bond angle. In assuming the center of mass at the sulfur atom, the angular mo-

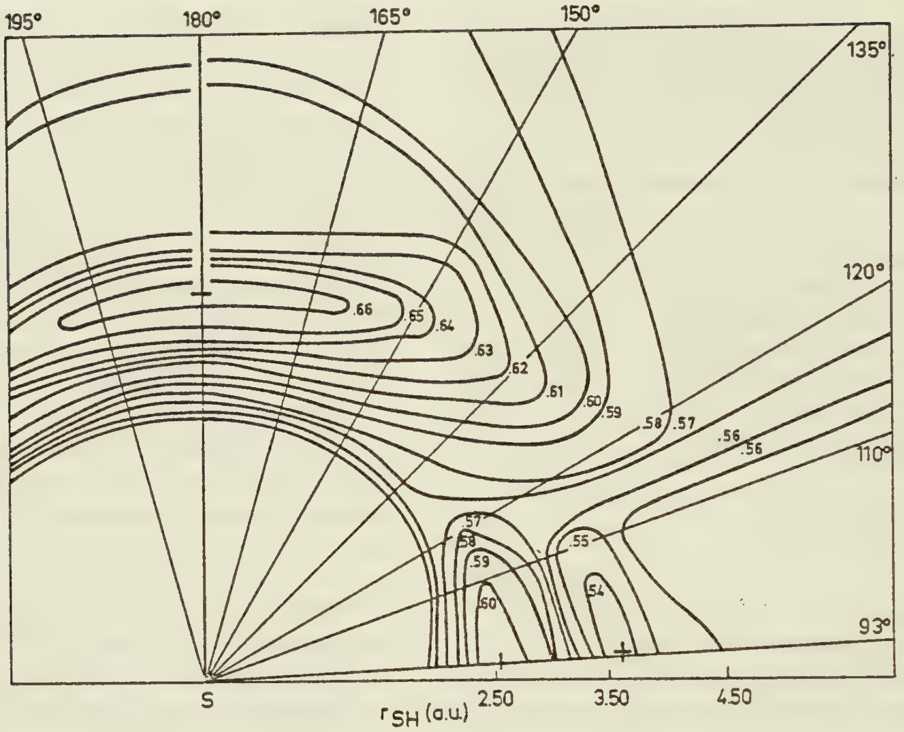


Fig. 5. Potential energy surface of the lowest A_1 symmetry excited state of H_2S for dissociation into SH + H.

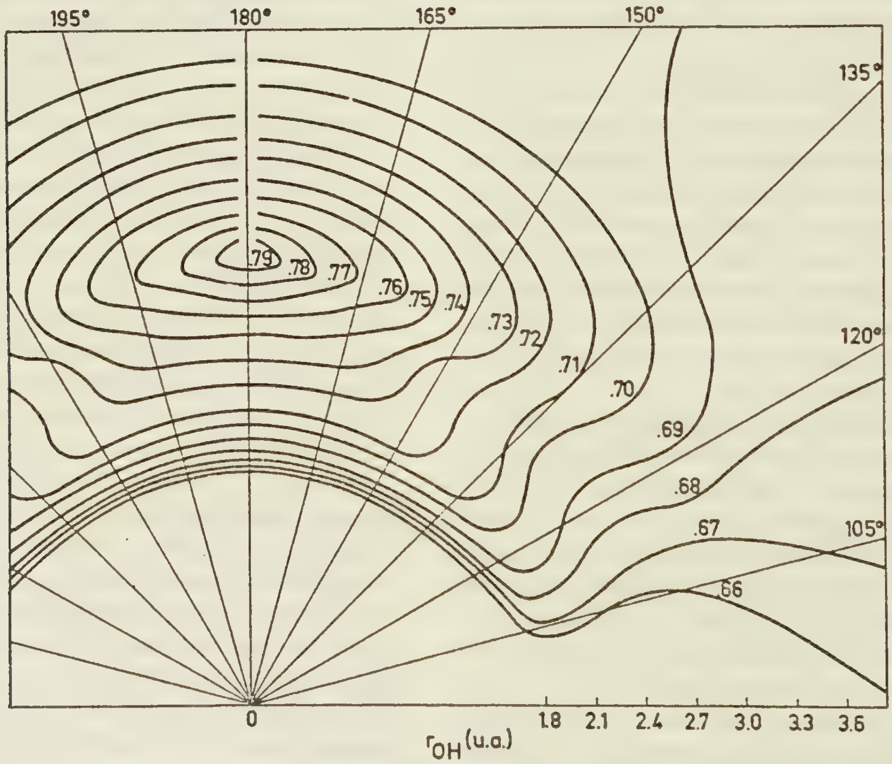


Fig. 6. Potential energy surface of the $\tilde{B}\ ^1A_1$ excited state of H_2O for dissociation into OH + H [1].

mentum conservation allows to express the ratio of final rotational energy to excess energy as a function of the impact parameter b as follows:

$$(b \sin \gamma / r_e)^2 = E_{rot} / \Delta E_{excess},$$

where γ is the angle between SH axis and the long distance hydrogen velocity vector direction. The value of this ratio derived from experiments [2] leads to a value of about 10° for γ, in good agreement with the calculated direction of the dissociation valley. The valley can be entered either at first opening of the angle, or after oscillations towards the conical intersection if the kinetic energy is sufficient. The small amount of excess energy converted into rotational energy of the radical SH can be linked with the probably very weak percentage of trajectories oscillating through the conical intersection; such a path is accompanied by a large opening of the angle and leads to high rotational excitation of the SH fragment.

In conclusion, the occurrence of the valley which does not exist in H_2O, is the main reason why the active trajectories, able to induce rotational energy into the fragment, are much less numerous in H_2S than in H_2O, which results in a statistical amount of only 2% of the total excess energy converted into internal energy.

Acknowledgement

We wish to thank Dr. J.A. Horsley for his advice.

References

[1] F. Flouquet and J.A. Horsley, J. Chem. Phys. 60 (1974) 3767.
[2] Haaks, Thesis, Bonn (1972).
[3] W.C. Price, J. Chem. Phys. 4 (1936) 147.
[4] W.C. Price, J.P. Teegan and A.D. Walsh, Proc. Phys. Soc. London A 201 (1950) 600.
[5] Watanabe and Jursa, J. Chem. Phys. 41 (1964) 1650.
[6] R. Moccia, J. Chem. Phys. 40 (1964) 2186; K.E. Banyard and R.B. Hake, J. Chem. Phys. 41 (1964) 3221.
[7] F.P. Boer and W.N. Lipscomb, J. Chem. Phys. 50 (1969) 989.
[8] G.L. Bendazzoli, G. Gottarelli and P. Palmieri, J. Am. Chem. Soc. 96 (1974) 11.
[9] R.K. Nesbet, Proc. Roy. Soc. A 230 (1955) 312, 322.
[10] V.H. Dibeler and S.K. Liston, J. Chem. Phys. 49 (1968) 482.
[11] D.A. Ramsay, J. Chem. Phys. 20 (1952) 1920.
[12] G. Duxbury, M. Horani and J. Rostas, Proc. Roy Soc. A 331 (1972) 109–137.